

SÉRIE A N° 1483

N° D'ORDRE :

2349

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES  
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

**Albert SAINT-MAXEN**

Ingénieur E. P. C. I.

Préparateur au Conservatoire national des Arts-et-Métiers

1<sup>re</sup> THÈSE — SUR L'OXYDATION DES SOLUTIONS D'HYDROQUINONE.

2<sup>e</sup> THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le *6 juin* 1934 devant la Commission d'examen

MM. G. URBAIN . . . . . *Président.*

C. FABRY. . . . . } *Examineurs.*  
P. JOB. . . . . }

PARIS (V<sup>e</sup>)

LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE

49, Boulevard Saint-Michel, 49







SÉRIE A N° 1483

N° D'ORDRE :

2349

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES  
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

**Albert SAINT-MAXEN**

Ingénieur E. P. C. I.

Préparateur au Conservatoire national des Arts-et-Métiers

1<sup>re</sup> THÈSE — SUR L'OXYDATION DES SOLUTIONS D'HYDROQUINONE.

2<sup>e</sup> THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le *6 Juin* 1934 devant la Commission d'examen

MM. G. URBAIN . . . Président.

C. FABRY. . . . . }  
P. JOB. . . . . } Examinateurs.

PARIS (V°)

LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE

49, Boulevard Saint-Michel, 49

1934

# FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

*Doyen honoraire.* . . . M. MOLLIARD.

*Doyen.* . . . . . C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

*Professeurs honoraires*

H. LE CHATELIER.  
H. LEBESGUE.  
A. FERNBACH.  
A. LEDUC.  
Émile PICARD.  
Rémy PERRIER.

LÉON BRILLOUIN.  
GOURSAT.  
WALLERANT.  
GUILLET.  
PECHARD.  
FREUNDLER.

## PROFESSEURS

P. JANET. . . . . T Electrotechnique générale.  
G. BERTRAND. . . T Chimie biologique.  
M<sup>re</sup> P. CURIE. . . T l'hygiène générale.  
M. GAULLERY. . . T Zoologie (Évolution des êtres organisés).  
G. URBAIN. . . . T Chimie générale.  
Émile BOREL. . . T Calcul des probabilités et Physique mathém.  
L. MARCHIS. . . . T Aviation.  
Jean PERRIN. . . T Chimie physique.  
H. ABRAHAM. . . T Physique.  
E. CARTAN. . . . T Géométrie supérieure.  
M. MOLLIARD. . . T Physiologie végétale.  
L. LAPICQUE. . . T Physiologie générale.  
E. VESSIOT. . . . T Théorie des fonctions et théorie des transformations.  
A. COTTON. . . . T Physique.  
J. DRACH. . . . T Analyse supérieure  
Charles FABRY. . T Physique.  
Charles PÉREZ. . T Zoologie.  
Léon BERTRAND. T Géologie structurale et géologie appliquée.  
É. BLAISE. . . . T Chimie organique.  
R. LESPIEAU. . . T Théories chimiques.  
P. PORTIER. . . . T Physiologie comparée.  
E. RABAUD. . . . T Biologie expérimentale.  
P.-A. DANGEARD. T Botanique.  
V. AUGER. . . . T Chimie appliquée.  
M. GUICHARD. . . Chimie minérale.  
Paul MONTEL. . . T Mécanique rationnelle.  
P. WINTREBERT. T Anatomie et histologie comparées.  
L. BLARINGHEM. T Botanique.  
G. DUBOSCQ. . . T Biologie maritime.  
O. JULIA. . . . T Mécanique analytique.  
C. MAUGUIN. . . T Minéralogie.  
A. MICHEL-LÉVY. . Pétrographie.  
H. BÉNARD. . . . T Mécanique expérimentale des fluides.  
A. DENJOY. . . . T Calcul différentiel et calcul intégral.  
L. LUTAUD. . . . T Géographie physique et géologie dynamique.  
Eugène BLOCH. . T Physique théorique et physique céleste.  
G. BRUHAT. . . . Physique.

E. DARMOIS. . . . Physique.  
A. DEBIERNE. . . . Radioactivité.  
A. DUFOUR. . . . T Physique (P. C. N.).  
L. DUNOYER. . . . Optique appliquée.  
A. GUILLIERMOND T Botanique (P. C. N.).  
M. JAVILLIER. . . Chimie biologique.  
L. JOLEAUD. . . . Paléontologie.  
ROBERT-LÉVY. . . Zoologie.  
H. MOUTON. . . . Chimie physique.  
F. PICARD. . . . Zoologie (Évolution des êtres organisés).  
Henri VILLAT. . . T Mécanique des fluides et applications.  
Ch. JACOB. . . . T Géologie.  
P. PASCAL. . . . T Chimie minérale.  
M. FRÉCHET. . . T Calcul des Probabilités et Physique mathématique.  
E. ESCLANGON. . T Astronomie.  
M<sup>re</sup> RAMART-LUCAS Chimie organique.  
H. BÉGIN. . . . T Mécanique physique et expérimentale.  
FOCH. . . . . Mécanique expérimentale des fluides.  
PAUTHENIER. . . Physique (P. C. N.).  
De BROGLIE. . . . T Théories physiques.  
CHRÉTIEN. . . . Optique appliquée.  
P. JOB. . . . . Chimie générale.  
LABROUSTE. . . . Physique du Globe.  
PRENANT. . . . . Zoologie.  
VILLEY. . . . . Mécanique physique et expérimentale.  
BOHN. . . . . Zoologie (P. C. N.).  
COMBES. . . . . Sciences naturelles (P. C. N.).  
GARNIER. . . . . Mécanique rationnelle.  
PÉRES. . . . . Mécanique des fluides.  
HACKSPILL. . . . Chimie (P. C. N.).  
LAUGIER. . . . . Physiologie générale.  
TOUSSAINT. . . . Technique Aéronautique  
M. CURIE. . . . . Physique (P. C. N.).  
G. RIBAUD. . . . T Hautes températures.  
CHAZY. . . . . Mathématiques.  
GAULT. . . . . Chimie (P. C. N.).  
CROZE. . . . . Physique.  
DUPONT. . . . . Chimie (P. C. N.).  
LANQUINE. . . . . Géologie.

*Secrétaire.* . . . . . A. PACAUD.

*Secrétaire honoraire.* . . . . D. TOMBECK.



AUX CHÈRES MÉMOIRES  
DE MA MÈRE ET DE MA GRAND'MÈRE

*Hommage filial.*



A MA FEMME

A TOUS CEUX QUI ME SONT CHERS



# SUR L'OXYDATION DES SOLUTIONS D'HYDROQUINONE

## INTRODUCTION

L'oxydation des solutions d'hydroquinone a fait l'objet de travaux dont les plus anciens datent du milieu du siècle dernier <sup>(1)</sup>. Le pouvoir réducteur de ce diphénol, qui est l'un de ses caractères fondamentaux, varie considérablement avec la nature du milieu. Comme un tel résultat intéresse la pratique du développement en photographie, l'essor de cette dernière a nécessairement provoqué de nombreuses recherches sur l'oxydabilité de l'hydroquinone et des polyphénols.

D'autre part, l'étude du mécanisme des phénomènes d'oxydation a conduit à examiner de plus près le cas de l'hydroquinone. Ainsi, la comparaison du pouvoir des oxydases a nécessité l'emploi d'une substance chimiquement définie, susceptible de fixer l'oxygène et de constituer un milieu de référence commode. Dans ce but, l'hydroquinone a été choisie par Gabriel BERTRAND <sup>(2)</sup>, puis adoptée par de nombreux auteurs. Cette méthode a permis de reconnaître le rôle primordial joué par les sels de manganèse dans les oxydations provoquées par la laccase (Gabriel BERTRAND) <sup>(2)</sup>. Divers auteurs ont montré ensuite que ces propriétés catalytiques des sels de manganèse appartiennent également aux sels de terres rares <sup>(3)</sup>, <sup>(4)</sup>, au ferrocyanure ferreux <sup>(5)</sup>, aux sels ferriques <sup>(6)</sup> etc...

Après avoir établi le mécanisme, aujourd'hui classique, des phénomènes d'oxydation par l'oxygène gazeux, dans le cas particulier des sels de cérium André JOB <sup>(7)</sup> montra que le résultat de cette étude s'appliquait aux oxydations catalysées par les sels de manganèse, de fer, ou de terres rares précédemment étudiées. De même, l'acétate de nickel, hydrolysé à chaud constitue un catalyseur d'oxydation de l'hydroquinone <sup>(8)</sup>.

Mais tandis qu'elle permet la comparaison des catalyseurs d'oxydation, l'hydroquinone se signale aussi parmi les corps les plus actifs de la catalyse anti-oxygène <sup>(9)</sup>. Enfin, les conditions d'utilisation de l'électrode à quinhidrone en vue de la mesure des exposants d'hydrogène dépendent, en partie, des modalités d'oxydation de l'hydroquinone <sup>(10)</sup>.

De ces quelques faits se dégage le rôle important joué par l'hydroquinone dans l'histoire des phénomènes d'oxydation. Une étude plus détaillée de la manière dont l'hydroquinone se comporte vis-à-vis de l'oxygène gazeux est donc destinée à en constituer un utile complément. Tel est l'objet du présent travail.

Par certaines de ses méthodes, ce dernier se rapproche des recherches antérieures d'André JOB sur le même sujet. Mais cet auteur s'était surtout attaché à réaliser des exemples de catalyse oxydante, telle que celle qui est provoquée par les catalyseurs biochimiques. Il admettait, dans ce cas, l'existence d'une forme mobile de l'oxygène. Par contre, il avait également reconnu que certaines réac-

tions d'oxydation permettaient d'envisager l'existence d'une forme mobile de l'hydroquinone.

C'est à cette dernière catégorie qu'appartiennent les réactions étudiées dans la première partie, (en présence de bases alcalines ou alcalino-terreuses), et dans la seconde partie, (en présence de sels alcalins d'acides faibles). Dans une troisième partie se trouvent décrits les résultats relatifs à l'action de quelques hydroxydes métalliques peu solubles dans l'eau. Tandis que l'hydrate de magnésie agit comme les hydroxydes alcalino-terreux, les autres hydroxydes étudiés se comportent comme les catalyseurs d'oxydation rappelés plus haut.

---

## PRÉLIMINAIRES

---

### CHAPITRE I

#### OXYDATION DES SOLUTIONS D'HYDROQUINONE DANS L'EAU PURE

---

L'oxydabilité des solutions d'hydroquinone dans l'eau pure est essentiellement destinée à servir de terme de comparaison à celle des solutions comportant l'addition de réactifs excitateurs. Jusqu'à présent, cette étude avait été négligée, vraisemblablement en raison de la lenteur avec laquelle l'oxygène réagit sur l'hydroquinone dans ces conditions, ce qui exclut toute possibilité de détermination directe de la quantité d'oxygène fixée. En particulier, l'utilisation de la méthode du tambour pneumatique qui permit à André Job <sup>(1)</sup> de comparer l'action des diverses oxydases de l'hydroquinone, et que nous avons appliquée ultérieurement, n'est pas possible.

Les difficultés rencontrées dans la mesure des quantités d'oxygène absorbées par une solution d'hydroquinone sont celles que, d'une manière générale, on éprouve à propos de l'étude de la vitesse de réaction d'un gaz sur une solution. Il apparaît, en effet, que c'est surtout le gaz dissous qui est capable de réagir alors que nous n'avons aucun moyen d'en suivre la concentration au sein de la liqueur, au cours de la réaction. Cette indétermination risque d'enlever toute signification aux mesures pratiquées en vue d'une étude cinétique.

De fait, les résultats obtenus diffèrent suivant le dispositif expérimental employé, en raison des circonstances qui déterminent la dissolution du gaz dans le liquide. Ces différences seront d'autant plus marquées que la réaction entre le gaz dissous et le réactif est plus rapide. Elles disparaissent dès qu'on maintient constante la concentration du gaz dissous. Mais ce résultat ne peut être obtenu que si la vitesse de dissolution du gaz atteint une valeur nettement supérieure à la vitesse de consommation du gaz dissous. Cette vitesse de dissolution étant essentiellement fonction de la surface de contact entre le gaz et la liqueur, il importe de rendre ce contact aussi intime que possible. Cela peut s'obtenir par une violente agitation, capable de produire une véritable émulsion du gaz dans la liqueur. L'agitation est suffisamment rapide dès que la vitesse de la réaction est indépendante de la vitesse de l'agitateur (voir fig. 1).

L'appareil utilisé se compose d'un récipient dans lequel se déplace un agitateur de verre guidé à travers le bouchon. Celui-ci est également traversé par un

tube permettant le renouvellement de l'atmosphère intérieure ; le gaz n'ayant pas réagit se dégage par l'espace demeuré libre entre l'agitateur et son guide. La saturation de la solution est assurée dès que la vitesse de rotation de l'agitateur atteint 600 tours par minute. Enfin, la température est maintenue constante au moyen d'un bain d'eau ; un régulateur de Schloesing, agissant sur l'ali-

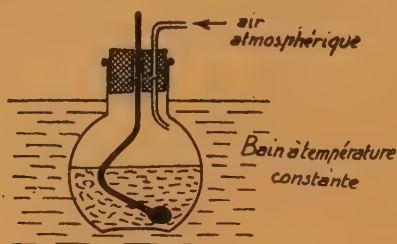


Fig. 1.

mentation d'un brûleur, permet d'opérer à une température différente de celle du laboratoire.

**Détermination de la quantité d'oxygène fixée.** — Les méthodes de dosage de la quinone, produit essentiel de la réaction d'oxydation, permettent une estimation de l'oxygène fixé. Elles utilisent toutes la réduction de la quinone formée par un agent convenable. NIETZKI utilise dans ce but l'anhydride sulfureux <sup>(12)</sup> ; VALEUR <sup>(13)</sup>, l'acide iodhydrique, qui a l'inconvénient de donner lieu à une réaction d'équilibre <sup>(22)</sup>. Enfin KNECHT et HIBBERT <sup>(14)</sup>, ont, plus récemment, préconisé l'emploi du chlorure de titane.

Mais, parmi les produits secondaires de l'oxydation, ELLER et KOCH <sup>(15)</sup> ont, en particulier, reconnu la présence d'acides humiques. Il se forme également, d'après ces auteurs, des produits de haut degré de polymérisation, analogues au noir d'aniline. Leur coloration intense rend difficile l'appréciation d'un virage. C'est la méthode au chlorure de titane <sup>(14)</sup> qui donne les résultats les plus satisfaisants. Voici le principe du dosage : un excès de chlorure de titane titré est introduit dans la liqueur oxydée. L'excès de réducteur est ensuite déterminé en retour par une solution titrée d'alun ferrico-ammonique, l'indicateur étant constitué par un sulfocyanure alcalin. A la fin du dosage, le sel ferrique présent dans la liqueur provoque l'apparition de la coloration rouge sang du sulfocyanure ferrique. Cette coloration est suffisamment intense pour permettre un dosage précis, car elle n'est pas masquée par celle des produits d'oxydation dont nous avons parlé plus haut.

S'il est possible de doser de cette manière l'oxygène des produits d'oxydation réductibles par le chlorure de titane, l'exactitude des résultats dépend de l'importance des substances non réductibles présentes. Les travaux des auteurs précédents permettent de penser que, dans les conditions expérimentales de ce travail, ces produits secondaires peuvent être négligés.

Ils sont, en effet, d'autant plus abondants qu'on opère en solution plus concentrée en alcali caustique, tandis que les expériences du présent chapitre sont exécutées dans l'eau pure, et celles des chapitres suivants, en solution alcaline étendue. D'ailleurs, les mesures effectuées sur des solutions d'hydroquinone de concentration 0,2 M, en présence de borates alcalins, soit par la méthode au chlorure de titane, soit par détermination directe, ainsi qu'il sera décrit plus loin, conduisent à des résultats identiques, aux erreurs d'expériences près.

**Résultat des expériences.** — La concentration des solutions d'hydroquinone est de 0,2 molécule-gramme, soit 22 grammes par litre, valeur sensiblement égale à celle d'une solution saturée à froid. Trois séries d'expériences ont été faites aux températures de 18°, 38° et 50° (à moins de 0,5 degré près), chaque nombre du présent tableau résultant de la moyenne de deux déterminations. (La transformation d'un gramme d'hydroquinone en quinone exige 102 cm<sup>3</sup> d'oxygène).

| Temps (en heures)                                                     | 5    | 10   | 17 1/2 | 29 1/2 | 30   | 38   | 40   | 47   | 128  |
|-----------------------------------------------------------------------|------|------|--------|--------|------|------|------|------|------|
| <i>Oxygène fixé</i><br>(en cm <sup>3</sup> par gramme d'hydroquinone) |      |      |        |        |      |      |      |      |      |
| a) Température 18° .....                                              | »    | 0,19 | 0,27   | 0,34   | »    | 0,33 | 0,34 | 0,36 | 0,37 |
| b) Température 38° .....                                              | 0,98 | 2,0  | »      | »      | 3,5  | »    | 3,6  | »    | »    |
| c) Température 50° .....                                              | 3,2  | 6,9  | »      | »      | 13,0 | »    | 13,2 | »    | »    |

Quelle que soit la température, le phénomène présente toujours les mêmes caractéristiques et les consommations d'oxygène correspondant à des temps égaux, restent proportionnelles entre elles pendant toute la durée de l'expérience.

Il y a lieu d'attribuer le ralentissement observé — important à partir de la quinzième heure — à la présence de quinone et de produits d'oxydation dont le caractère acide <sup>(15)</sup> est prédominant. Nous verrons ultérieurement, à ce sujet, que les acides s'opposent à l'oxydation de l'hydroquinone, de sorte que, dans les expériences précédentes, l'accumulation de produits de cette nature empêche la réaction de se poursuivre d'une manière appréciable, à partir de la trentième heure.

La mesure de la vitesse d'oxydation de l'hydroquinone dans l'eau pure n'a donc de signification précise qu'au début de l'expérience, tandis que l'action des substances précitées, n'est pas encore sensible.

A 18°, cette vitesse d'oxydation atteint 0,025 cm<sup>3</sup> d'oxygène par heure et par gramme d'hydroquinone. A 38°, elle vaut, 0,25 cm<sup>3</sup>/heure et à 50°, 0,8 cm<sup>3</sup>/heure.

De là résulte un coefficient de température légèrement supérieur à 3 et voisin de celui de la plupart des réactions chimiques.

D'autre part, la réaction s'effectuant aussi bien à la lumière du jour qu'à l'obscurité, il n'y a pas lieu d'envisager l'hypothèse d'une action de nature photochimique.



## PREMIÈRE PARTIE

### OXYDATION DES SOLUTIONS D'HYDROQUINONE. EN PRÉSENCE D'HYDROXYDES ALCALINS OU ALCALINO TERREUX

---

#### CHAPITRE II

##### MESURE DES VITESSES D'OXYDATION DES SOLUTIONS ALCALINES D'HYDROQUINONE

---

Les premières observations relatives à l'absorption de l'oxygène par les solutions alcalines d'hydroquinone ont été faites au moment de la découverte de ce diphenol. C'est dans un mémoire de WÖHLER<sup>(1)</sup>, publié en 1840, que se trouve mentionnée pour la première fois, l'oxydation à l'air des solutions d'hydroquinone additionnées de soude caustique, phénomène accompagné d'un brunissement de la liqueur. Vers 1860, une observation analogue est faite par HLASIWETZ et HABERMANN<sup>(16)</sup>, mais ces deux auteurs n'ont effectué aucune mesure des quantités d'oxygène fixées. Des essais plus systématiques sont entrepris vers 1881, par LEPETIT<sup>(17)</sup>, puis par VAUBEL<sup>(18)</sup>. Ce dernier auteur mentionne en particulier, un maximum d'absorption de l'oxygène pour une concentration de l'alcali comprise entre 4 et 5 %. L'évolution du phénomène était suivie, par les variations de pression du gaz mis au contact de la liqueur dans un tube clos. Les résultats de VAUBEL et de LEPETIT sont sujets à quelques réserves, du fait qu'il n'a pas été tenu compte des variations inévitables de la concentration de l'oxygène dissous. Ce n'est qu'en 1920 que J. CLARENS<sup>(19)</sup> réalise dans de meilleures conditions expérimentales, l'oxydation des solutions alcalines étendues. Malgré des moyens sommaires, l'auteur établit la proportionnalité entre la vitesse d'absorption de l'oxygène et la quantité d'alcali introduite.

Un fait est mis en évidence, par une observation, même superficielle du phénomène : la vitesse de fixation de l'oxygène est beaucoup plus grande avec une solution alcaline qu'avec une solution aqueuse d'hydroquinone, pour une même concentration du diphenol et à la même température. La quantité d'oxygène absorbée est telle qu'une détermination directe devient possible. Nous avons utilisé, pour cet objet, avec quelques modifications, la méthode du tambour pneumatique employée par André JOB<sup>(11)</sup>.

Le dispositif expérimental ainsi réalisé permet d'obtenir en atmosphère, étanche, un contact aussi intime que possible entre le gaz et la solution.

Le brassage énergique nécessaire est obtenu au moyen d'un agitateur à palettes tournant à une vitesse constamment supérieure à 1800 tours par minute. La rigidité de la tige, qui permet d'éviter des vibrations transversales, est obtenue par l'emploi d'un matériau très dur, un acier au nickel et au tungstène, inalté-

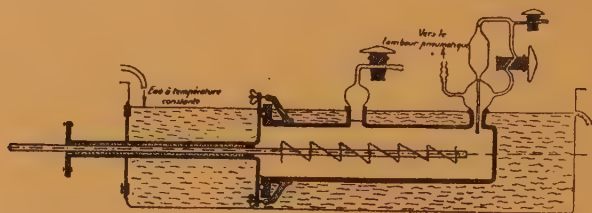


Fig. 2.

nable à froid en milieu alcalin, même concentré. L'ensemble des palettes constitue une pièce métallique unique, dont le démontage et le nettoyage sont faciles.

La tige de l'agitateur pénètre dans l'éprouvette par l'intermédiaire d'un presse-étoupes dont la construction doit être particulièrement soignée. Les matériaux plastiques assurant le joint de ce presse-étoupes doivent également jouir d'une parfaite inertie chimique vis-à-vis des alcalis ; l'utilisation de

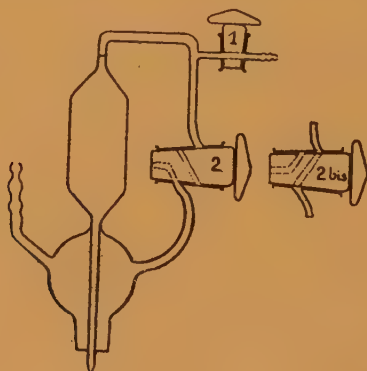


Fig. 3.

l'amiante cardée et bouillie plusieurs fois dans l'eau distillée, enrobée dans un mélange de paraffine et de vaseline en proportions équivalentes, répond à ces exigences (voir fig. 2).

D'autre part, la fermeture de l'éprouvette est obtenue au moyen d'un couvercle métallique solidaire de l'enveloppe du presse-étoupe et s'appliquant sur la partie supérieure du récipient par l'intermédiaire d'un joint torique en caoutchouc s'engageant dans une rainure pratiquée dans le verre. L'écrasement du

joint de caoutchouc qui assure une fermeture rigoureuse s'obtient par serrage au moyen de quatre vis, munies d'écrous à oreilles.

Le mélange des réactifs s'opère à l'abri de l'atmosphère extérieure, ainsi que le fait comprendre le schéma du dispositif d'introduction. Le robinet latéral (1) est destiné au remplissage de la pipette jaugée, tandis que le robinet (2) comportant une voie oblique et une voie coudée, permet suivant la position qu'il occupe, soit de mettre l'éprouvette en relation avec l'extérieur, soit de l'isoler, soit encore de permettre l'écoulement du liquide de la pipette. Un second joint rodé à robinet, est destiné à permettre l'introduction d'un gaz dans le tube-laboratoire et d'opérer ainsi en atmosphères variées (voir fig. 3).

Les variations de la pression à l'intérieur du système, transmises à un tambour pneumatique, sont enregistrées sur un cylindre enduit de noir de fumée.

Enfin, une précaution essentielle est d'éviter l'échauffement du système au cours de l'opération. La compensation de la chaleur dégagée par les frottements mécaniques est assurée au moyen d'un courant d'eau à température constante, alimentant un bac métallique dans lequel l'éprouvette se trouve noyée. Après moins d'un quart d'heure de fonctionnement, l'équilibre thermique est atteint.

**Marche d'une expérience.** — Outre le montage de l'appareil, la réalisation d'une expérience comporte les opérations suivantes :

- 1) Introduction de la solution d'hydroquinone à oxyder dans l'éprouvette ;
- 2) Remplissage de la pipette et assujettissement du dispositif d'introduction sur le joint rodé correspondant ;
- 3) Ouverture du courant d'eau et mise en marche de l'agitateur ;
- 4) Après un quart d'heure de fonctionnement, vérification de l'équilibre thermique par isolement de l'atmosphère de l'éprouvette ;
- 5) Introduction du réactif (soude caustique) et mise en marche des appareils enregistreurs.

L'expérience proprement dite ne doit pas durer plus de cinq minutes, temps à partir duquel on ne peut plus répondre de la constance de la température du système, à moins de 0°1 près en raison des variations de la température extérieure. On arrête l'appareil par une série de manœuvres inverses des précédentes.

**Étalonnage de l'appareil. — Sensibilité.** — L'étalonnage de l'appareil s'opère de deux manières :

1° Par introduction dans l'éprouvette d'une masse déterminée d'un produit fixant une quantité connue d'oxygène.

2° En faisant varier d'une manière connue, le volume de l'atmosphère intérieure de l'éprouvette.

Dans les deux cas, les résultats sont identiques et l'élongation du style est proportionnelle à la quantité de gaz consommée. Il est donc naturel de définir la sensibilité de l'appareil par l'élongation correspondant à une variation de volume de 1 cm<sup>3</sup>. Dans la plupart des cas, nous avons obtenu une élongation de 5 à 10 mm par cm<sup>3</sup>. On ne saurait raisonnablement augmenter cette sensibilité

sans un surcroît de précautions que nous avons jugées hors de proportions avec l'amélioration à espérer.

**Résultats des mesures.** — 1° *Cas de la soude caustique.* Le système soumis à l'expérience comporte deux variables indépendantes : la concentration de l'hydroquinone et celle de la soude. Remarquons, de plus, que la concentration de l'oxygène est constante, dans toutes nos expériences, puisque nous utilisons comme atmosphère oxydante, l'air atmosphérique à la pression normale.

a) *Variations de la concentration de l'alcali.* Sur une solution d'hydroquinone de concentration 0,2 M (22 grammes par litre) nous avons fait agir des quantités progressivement croissantes de soude, les expériences étant toujours exécutées à des températures très voisines, les écarts ne dépassant pas 0°3 centigrades. Pour chaque concentration, nous avons pris la moyenne de cinq expériences.



Fig. 4. — Diagrammes chronométriques de la quantité d'oxygène fixée par des solutions alcalines d'hydroquinone (Echelle : 1/3).

La longueur de la feuille figurée ci-dessus correspond à une durée de 52 secondes.

Les diagrammes 1 et 2 sont relatifs à une solution contenant 3,4 millimolécules-gramme de soude caustique par gramme d'hydroquinone. L'élongation du style après 1 minute, est de 24 millimètres. La sensibilité étant 1,9 mms d'élongation par centimètre cube de gaz absorbé, il en résulte une consommation de 12,6 cm<sup>3</sup> d'oxygène par minute.

La liqueur contenant, d'autre part, 5,5 grammes d'hydroquinone, 1 gramme de ce diphénol absorbe donc...  $12,6 : 5,5 = 2,3$  cm<sup>3</sup> d'oxygène par minute.

Le diagramme 3 est relatif à une solution contenant 6,8 millimolécules-gramme de soude pour gramme d'hydroquinone. L'élongation est visiblement plus grande que précédemment et conduit à une fixation de 3,5 cm<sup>3</sup> d'oxygène par minute pour 1 gramme de diphénol.

L'examen des diagrammes chronométriques obtenus montre, au début de chaque courbe, une légère irrégularité, au moment du mélange des réactifs. La mesure de la vitesse initiale d'oxydation serait donc inexacte, si l'on ne tenait compte que de cette variation restreinte (voir fig. 4). Le résultat est, au contraire, plus satisfaisant, en mesurant l'élongation du style après un temps plus long, devant lequel celui du mélange initial devient négligeable. Au bout d'une

minute, la vitesse d'oxydation ayant sensiblement conservé la même valeur qu'au début, on peut, sans inconvénient, remplacer la valeur de la vitesse initiale par celle de la vitesse moyenne durant la première minute.

En raison de la similitude des diagrammes chronométriques, les résultats se trouvent affectés d'une erreur relative identique, d'ailleurs très faible.

Les quantités de soude caustique introduites sont exprimées en millièmes de molécules-grammes par gramme d'hydroquinone. X désignant ce nombre de millimolécules grammes, les liqueurs étudiées contiennent donc, par litre de solution :

$$\frac{22 \times 40}{1000} \text{ X grammes de soude caustique.}$$

Les vitesses initiales d'oxydation sont exprimées en centimètres cubes de gaz fixés par minute et par gramme d'hydroquinone.

|                                 |     |     |     |     |     |
|---------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| Soude caustique introduite..... | 1,7 | 3,4 | 5,1 | 6,8 | 8,5 |
| Vitesse d'oxydation .....       | 1,1 | 2,3 | 3,5 | 4,8 | 5,2 |

Une seconde série de mesures a été obtenue en opérant sur une solution d'hydroquinone 0,05 moléculaire. Continuant à désigner par X le nombre de millimolécules-grammes d'alcali introduit par gramme d'hydroquinone, un litre de solution renferme donc ici :

5 gr. 5 d'hydroquinone

et  $\frac{5,5 \times 40}{1000} \text{ X grammes de soude caustique.}$

Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

|                                 |      |      |      |      |      |
|---------------------------------|------|------|------|------|------|
| Soude caustique introduite..... | 0,18 | 0,45 | 2,9  | 4,3  | 7,1  |
| Vitesse d'oxydation .....       | 0,17 | 0,32 | 2,2  | 3,1  | 4,9  |
| Soude caustique introduite..... | 9,1  | 10,7 | 16,8 | 19,6 | 22,5 |
| Vitesse d'oxydation .....       | 5,2  | 4,9  | 4,7  | 4,8  | 4,6  |

Si nous portons en abscisses les valeurs de X précédemment définies et en ordonnées, les valeurs de la vitesse d'oxydation de ces deux séries de liqueurs, les points ainsi obtenus se placent tous sur une même courbe représentative, ainsi qu'il apparaît sur la figure 5. Il en résulte que la vitesse d'oxydation ne dépend pas de la concentration de l'hydroquinone, mais uniquement de la quantité de soude introduite par gramme de diphénol.

La confirmation de cette conclusion est obtenue par les expériences suivantes, dans lesquelles la concentration de la soude caustique étant maintenue

constante (0,25 mol. gr. par litre), la vitesse d'oxydation de l'hydroquinone s'exprime en fonction de la teneur en hydroquinone par les nombres suivants :

|                                                  |      |      |      |      |
|--------------------------------------------------|------|------|------|------|
| Concentration moléculaire de l'hydroquinone..... | 0,25 | 0,20 | 0,10 | 0,05 |
| Vitesse d'oxydation .....                        | 5,2  | 5,1  | 5,2  | 5,1  |

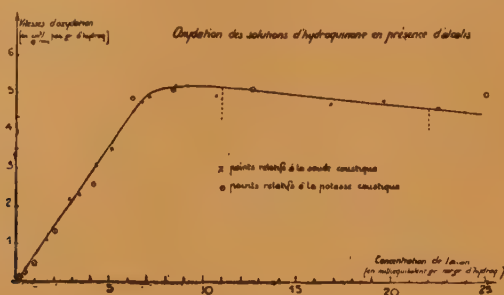


Fig. 5.

2° *Cas de la potasse caustique.* — Les conditions opératoires sont les mêmes que dans le cas précédent. Les unités choisies pour l'expression des résultats d'expériences sont celles que nous avons définies plus haut.

a) *Cas d'une solution d'hydroquinone 0,2 moléculaire :*

|                                      |       |       |       |      |      |     |      |
|--------------------------------------|-------|-------|-------|------|------|-----|------|
| Potasse caustique introduite.....    | 0,104 | 0,208 | 0,52  | 1,04 | 2,08 | 4,2 | 8,4  |
| Vitesse d'oxydation résultante ..... | 0,06  | 0,13  | 0,295 | 0,49 | 1,31 | 2,6 | 5,13 |

b) *Cas d'une solution d'hydroquinone 0,05 moléculaire :*

|                                     |     |      |      |      |
|-------------------------------------|-----|------|------|------|
| Potasse caustique introduite .....  | 6,3 | 12,6 | 25,2 | 37,8 |
| Vitesse d'oxydation résultante..... | 4,9 | 5,1  | 5,0  | 5,0  |

3° *Autres bases alcalines ou alcalino-terreuses.* — Toutes les expériences suivantes ont été exécutées sur des solutions d'hydroquinone 0,2 moléculaire.

| Nature de la Base                           | Quantité de base introduite | Vitesse d'oxydation résultante | Observations                                                |
|---------------------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| LiOH Lithine .....                          | 0,23                        | 0,15                           | Une seule expérimentation<br>Moyenne<br>de 5 déterminations |
| $\frac{\text{Ca(OH)}^2}{2}$ Chaux .....     | 0,047                       | 0,021                          |                                                             |
| $\frac{\text{Sr(OH)}^2}{2}$ Strontiane..... | 0,1                         | 0,068                          |                                                             |
| $\frac{\text{Ba(OH)}^2}{2}$ Baryte .....    | 0,043                       | 0,03                           |                                                             |
| » » .....                                   | 0,086                       | 0,058                          |                                                             |
| » » .....                                   | 0,17                        | 0,123                          | »                                                           |
| » » .....                                   | 0,34                        | 0,24                           |                                                             |

4° *Oxydation des solutions hydroglycériques d'hydroquinone en présence d'hydroxydes alcalino-terreux.* — Pour toutes les bases utilisées, les résultats obtenus, représentés par les courbes des figures 5 et 5 bis, montrent que la vitesse d'oxydation ne dépend pas de la nature de la base, mais seulement du rapport moléculaire base : hydroquinone. Toutefois, la faible solubilité de la chaux et de la strontiane dans l'eau ne nous a pas permis de vérification sur une échelle de concentration étendue. L'addition de glycérol augmente considérablement la solubilité de ces hydroxydes et rend possibles des expériences analogues à celles que nous venons de décrire à propos des bases alcalines, mais il importe auparavant de s'assurer que le glycérol ne provoque aucune modification de l'oxydabilité des solutions d'hydroquinone.

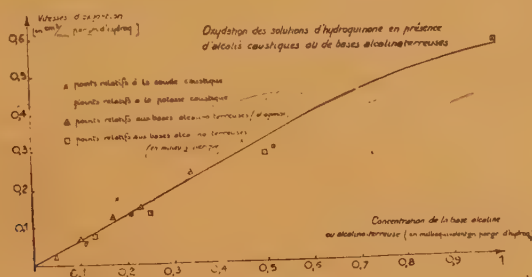


Fig. 5 bis.

| Nature du milieu                            | Nature de la Base | Quantité de base introduite | Vitesse d'oxydation résultante |
|---------------------------------------------|-------------------|-----------------------------|--------------------------------|
| Solution glycérique à 5 % en volume .....   | Chaux             | 0,125                       | 0,075                          |
|                                             |                   | 0,25                        | 0,13                           |
|                                             |                   | 0,5                         | 0,29                           |
|                                             |                   | 1,0                         | 0,57                           |
| Solution glycérique en 10 % en volume ..... | Chaux             | 0,125                       | 0,080                          |
|                                             |                   | 0,25                        | 0,16                           |
|                                             |                   | 0,5                         | 0,31                           |
|                                             |                   | 1,0                         | 0,60                           |
| Solution glycérique à 5 % en volume .....   | Strontiane        | 0,25                        | 0,14                           |
|                                             |                   | 0,5                         | 0,34                           |
|                                             |                   | 1,0                         | 0,62                           |
| Solution glycérique à 10 % en volume .....  | Strontiane        | 0,25                        | 0,16                           |
|                                             |                   | 0,5                         | 0,28                           |
|                                             |                   | 1,0                         | 0,57                           |
| Solution glycérique à 15 % en volume .....  | Chaux             | 0,125                       | 0,072                          |
|                                             |                   | 0,25                        | 0,135                          |
|                                             |                   | 0,5                         | 0,27                           |
|                                             |                   | 1,0                         | 0,55                           |
| Solution glycérique à 20 % en volume .....  | Chaux             | 0,125                       | 0,075                          |
|                                             |                   | 0,25                        | 0,155                          |
|                                             |                   | 0,5                         | 0,28                           |
|                                             |                   | 1,0                         | 0,58                           |

Cette vérification a été pratiquée sur des solutions aqueuses d'hydroquinone additionnées de glycérol jusqu'à une teneur de 20 % en volume. Pour toutes ces solutions comme pour la solution aqueuse pure, la quantité d'oxygène fixée est négligeable après une agitation prolongée durant 20 minutes (maximum de durée d'une expérience exécutée par la méthode d'enregistrement direct).

Il est donc intéressant de reprendre, avec ces hydroxydes alcalino-terreux, en milieu glycérique, les expériences analogues à celles exécutées en milieu aqueux avec les alcalis caustiques. Le tableau ci-dessus résume les résultats obtenus.

La concordance des résultats entre la chaux et la strontiane que révèle l'examen du tableau ci-dessus, autorise à penser qu'ils s'étendraient vraisemblablement à la baryte.

L'ensemble des résultats du présent chapitre se trouve résumé dans les deux graphiques 5 et 5 bis. En abscisses, se trouvent portées les quantités équivalentes des différentes bases utilisées, rapportées à 1 gramme d'hydroquinone ; en ordonnées, les valeurs des vitesses d'oxydation correspondantes. (L'utilisation de 2 graphiques se trouve justifiée par l'étendue de l'échelle des concentrations des hydroxydes employés).

**Conclusions.** — L'examen de ces graphiques aboutit aux conclusions suivantes :

Si, dans une liqueur alcaline d'hydroquinone, on exprime les quantités de base introduites en équivalents-gramme par gramme de diphenol, et les vitesses initiales d'oxydation en centimètres-cubes d'oxygène consommés en 1 minute par 1 gramme de diphenol :

1° Les vitesses d'oxydation ainsi définies sont indépendantes de la concentration de l'hydroquinone.

2° Ces vitesses d'oxydation ne changent pas lorsque — dans le cas des bases alcalino-terreuses — le milieu solvant est remplacé par une solution hydroglycérique contenant jusque 20 % de glycérol en volume.

3° Ces vitesses d'oxydation sont indépendantes de la nature de la base introduite, à concentration équivalente.

4° La vitesse d'oxydation est fonction du rapport moléculaire  $\frac{\text{base}}{\text{hydroquinone}}$ . Elle varie proportionnellement à ce rapport tant que la quantité de base n'atteint pas 0,2 équivalent-gramme de base par molécule-gramme d'hydroquinone. Puis la vitesse croît ensuite moins rapidement et atteint sa valeur optimum pour 0,6 équivalent-gramme de base par molécule-gramme d'hydroquinone, qu'elle garde jusqu'à 1 éq-gr/mol.gr. Pour une proportion de base supérieure, la vitesse d'oxydation décroît lentement.

Ce dernier résultat est compatible à la fois, avec les travaux de J. CLARENS<sup>(19)</sup> qui opérait en milieu faiblement alcalin, et ceux de VAUBEL qui annonce un optimum de la vitesse d'absorption de l'oxygène<sup>(18)</sup>.

## CHAPITRE III

### ÉTUDE PHYSICO-CHIMIQUE DES SOLUTIONS ALCALINES D'HYDROQUINONE <sup>(61)</sup>

Nous venons de constater que l'oxydabilité des solutions d'hydroquinone est nettement modifiée par l'introduction de bases alcalines ou alcalino-terreuses. Ainsi, un gramme d'hydroquinone, dans les mêmes conditions de température et de concentration, absorbe l'oxygène atmosphérique 10.000 fois plus vite en présence d'alcalis caustiques que dans l'eau pure.

Une variation aussi considérable comporte nécessairement des modifications corrélatives de certaines propriétés physiques mesurables de la solution d'hydroquinone. L'étude de ces modifications, en fonction de la composition chimique de la liqueur, qui constitue le principe de l'analyse physico-chimique, est donc susceptible de nous éclairer sur la nature des combinaisons présentes, et, par suite, sur le mécanisme du phénomène d'oxydation.

Le point le plus important outre le choix de la propriété à étudier réside dans la convergence des résultats provenant de mesures physiques de natures essentiellement différentes. Seul, un tel contrôle mutuel permet d'aboutir à une conclusion sûre. Nous nous sommes efforcés de satisfaire à cette condition fondamentale dans l'exécution du présent travail.

L'existence de deux oxhydrides phénoliques conduit à considérer l'hydroquinone comme un biacide faible. De fait, de FORCRAND <sup>(20)</sup> a réussi à préparer dans l'alcool absolu, un hydroquinonate acide et un hydroquinonate neutre de sodium.

L'existence de ces composés en solution aqueuse est démontrée tout d'abord par des mesures thermochimiques dues à BERTHELOT et WERNER <sup>(21)</sup>, de FORCRAND <sup>(20)</sup> et AUWERS <sup>(23)</sup>. Des travaux de ces divers auteurs, il résulte que la quantité de chaleur dégagée par action d'un excès de soude sur une molécule-gramme d'hydroquinone est de 15,6 millithermies, tandis que le phénol ordinaire ne dégage dans les mêmes conditions que 7,9 millithermies. Il y a donc lieu de conclure à la salification de deux fonctions phénols dans la molécule d'hydroquinone.

BERTHELOT et WERNER <sup>(21)</sup> ont d'ailleurs analysé avec quelques détails ce phénomène de thermoneutralisation. L'addition d'une première molécule-gramme de soude dégage 8,0 millithermies ; au contraire, la seconde molécule-gramme de soude n'entraîne qu'un dégagement de chaleur de 5,2 millithermies, et ce n'est que l'addition d'une troisième molécule-gramme de soude qui provoque la formation des 2,4 millithermies complémentaires.

Ceci prouve l'inégale affinité des deux fonctions phénols pour les alcalis, et une hydrolyse importante de l'hydroquinonate bisodique. La même méthode a permis d'établir que la pyrocatechine se comportait vis-à-vis des alcalis comme un monophénol, tandis que pour la résorcine, les deux fonctions sont rigoureusement identiques.

Une deuxième catégorie de mesures concerne les conductibilités électriques. EULER et BOLIN <sup>(24)</sup>, puis BADER <sup>(25)</sup> ont opéré sur les sels d'ammonium, et ont pu, grâce à cette méthode, déterminer les constantes d'ionisation des deux groupements phénoliques. Mais ce sont THIEL et RÖMER <sup>(26)</sup> qui, pour la première fois, ont montré, d'une manière plus générale, le parti à tirer de la volumétrie physico-chimique dans la neutralisation des polyphénols. Dans le cas de l'hydroquinone, la courbe accuse deux accidents correspondant à l'existence des deux dérivés sodiques isolés par de FORCRAND.

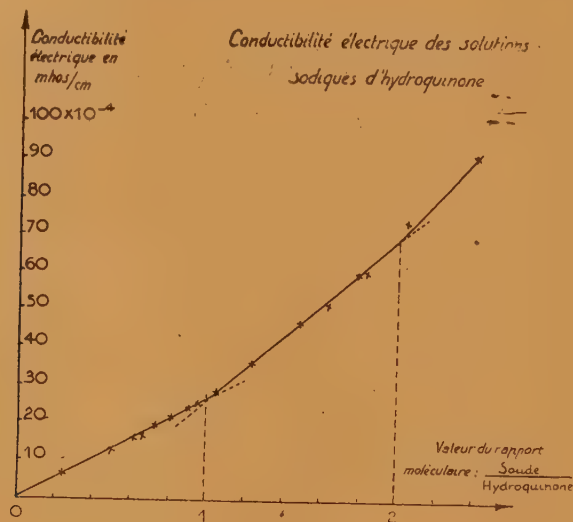


Fig. 6.

Nous avons tenu à répéter, dans les conditions de concentration des expériences d'oxydation du précédent chapitre, soit 0,2 M d'hydroquinone par litre, les mesures de Thiel et Römer. Ces mesures ont été exécutées selon la méthode de Kohlrausch, en courant alternatif (1.000 périodes par seconde). Les solutions alcalines d'hydroquinone étaient disposées dans un vase de Dutoit permettant d'opérer en atmosphère inerte. La courbe de la figure 6 montre que les conclusions de THIEL, et RÖMER sont, en tous points, confirmées.

L'emploi de la potasse caustique permet de faire des constatations analogues

Le cas de la baryte caustique mérite, par contre d'être examiné en détail, en raison de sa bibasicité. Procédant, cette fois, en maintenant constante la somme des concentrations moléculaires, nous avons représenté les résultats (courbe fig. 7) de nos mesures, selon le système de coordonnées rectangulaires,

utilisé par TAMMANN. Ces résultats montrent l'existence au sein de la solution de deux combinaisons :

$C^6H^6O^2, \frac{1}{2} Ba (OH)^2$  et  $C^6H^6O^2, Ba (OH)^2$ , dans lesquelles le groupement  $\frac{Ba(OH)^2}{2}$  remplace une molécule de soude caustique, dans les combinaisons sodiques correspondantes.

Ainsi, la méthode des conductibilités électriques confirme l'identité de comportement, vis-à-vis de l'hydroquinone, des bases alcalines et des bases alcalino-terreuses.

Une troisième propriété a retenu notre attention : *l'absorption lumineuse* des solutions alcalines d'hydroquinone. Tandis que les solutions d'hydroquinone et de soude sont rigoureusement incolores, le mélange de ces solutions, à l'abri de toute trace d'oxygène, donne une liqueur colorée en jaune.

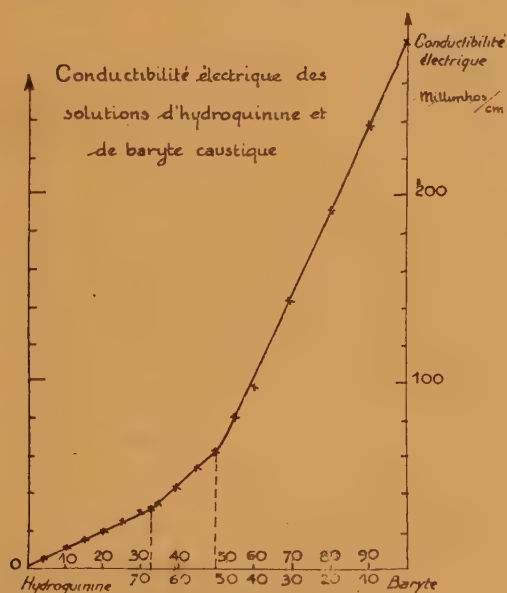


Fig. 7.

Dès 1909, EULER et BOLIN <sup>(27)</sup> avaient attribué le fait à la formation d'un composé de structure quinonique au sein de la solution. Mais on ne peut attribuer à la présence de quinone l'existence d'une telle coloration. En effet, l'addition d'une quantité d'acide fort, équivalente à la quantité d'alcali primitivement introduite, entraîne la décoloration de la liqueur, que la moindre trace d'alcali recolore à nouveau. Au contraire, une solution de quinone reste jaune en milieu neutre, et ne se décolore jamais dans les mêmes circonstances.

Il est naturel d'appliquer à l'étude de cette propriété les procédés de l'analyse physico-chimique des solutions. Quelques essais préliminaires, au moyen

du spectrophotomètre de FERY, montrent que les variations de la densité d'absorption, (\*) en fonction de la composition de la liqueur sont toujours de

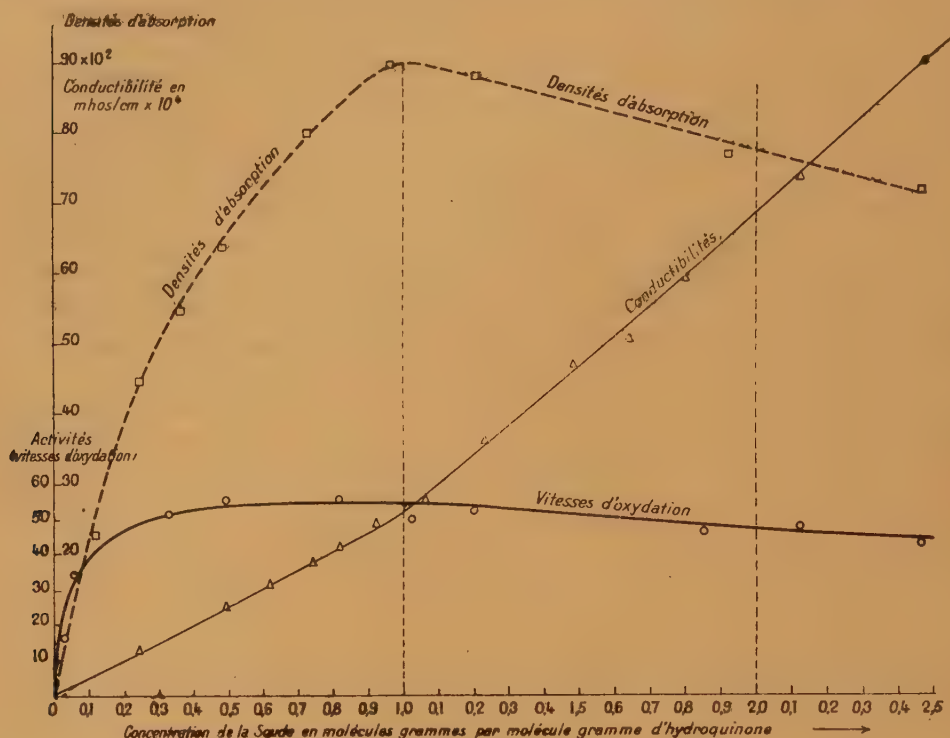


Fig. 8.

même sens, quelle que soit la longueur d'onde. Une détermination précise, exécutée avec un spectrophotomètre de JOBIN et YVON, pour la longueur d'onde 4800 Å., a donné les résultats consignés ci-dessous :

|                                                                                    |      |      |      |      |      |
|------------------------------------------------------------------------------------|------|------|------|------|------|
| Concentration de la soude caustique (en mol.-gr. / par mol.-gr. de diphenol) ..... | 0,12 | 0,24 | 0,36 | 0,48 | 0,72 |
| Densité d'absorption. ....                                                         | 0,23 | 0,45 | 0,55 | 0,64 | 0,80 |
| Concentration de la soude caustique .....                                          | 0,96 | 1,20 | 1,50 | 1,92 | 2,40 |
| Densité d'absorption .....                                                         | 0,90 | 0,88 | 0,84 | 0,77 | 0,72 |

(\*) Rappelons que l'on désigne sous le nom de densité d'absorption d'une substance absorbante, le logarithme décimal de son opacité  $O = \frac{I_0}{I}$ , rapport de l'intensité lumineuse incidente à l'intensité transmise.

Il y a augmentation de l'absorption lumineuse jusqu'à la liqueur correspondant à un rapport équimoléculaire entre la soude et l'hydroquinone ; puis, une décroissance progressive sans que la formation du sel neutre soit marquée par un accident quelconque.

Il est donc manifeste que l'intensité de la coloration est corrélative de la formation de l'hydroquinonate acide de sodium.

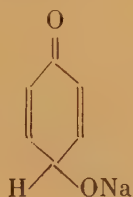
Ainsi, l'ensemble de cette étude physico-chimique concourt à mettre en évidence l'existence des deux dérivés salins de l'hydroquinone, et cela, quel que soit l'hydroxyde alcalin employé. En outre, les variations de l'oxydabilité des liqueurs alcalines sont de même sens que celles de l'absorption lumineuse, dont le maximum coïncide avec la formation du dérivé acide. Il y a donc corrélation entre la vitesse d'oxydation de l'hydroquinone et la concentration de son dérivé acide. (Voir fig. 8).

Mais ces constatations ne suffisent pas à expliquer le mécanisme de l'oxydation du diphenol. Ainsi d'autres phénols comme la résorcine, forment des dérivés mono et disodiques, sans que cette formation entraîne une possibilité quelconque de fixation de l'oxygène. Une modification de la structure est seule capable de rendre compte d'une telle différence d'affinité, ainsi qu'André JOB l'a montré dans de nombreuses recherches <sup>(27)</sup> au cours desquelles l'intervention de formes mobiles se révèle d'une incontestable fécondité.

La difficulté de ce genre de travaux tient à l'instabilité des formes mobiles, rarement isolables, et que leurs produits de destruction permettent seuls d'identifier. Dans le cas de solutions d'hydroquinone, nous savons seulement la corrélation existant entre l'absorption lumineuse et l'oxydabilité. Bien que les relations entre les spectres d'absorption et la structure soient mal connues, nous pouvons espérer comparer les solutions alcalines d'hydroquinone à celles de composés définis ; tel est l'objet des déterminations spectrographiques suivantes.

**Etude spectrographique des solutions alcalines d'hydroquinone.** — C'est à la suite de travaux touchant à la structure des molécules organiques que MARGINI <sup>(28)</sup>, puis HARTLEY et LÉONARD <sup>(29)</sup> ont eu l'occasion de déterminer le spectre d'absorption de l'hydroquinone. Parmi les déterminations les plus récentes, il y a lieu de signaler celles de F. W. KLINGSTEDT, [(<sup>30</sup>) et (<sup>31</sup>)] et MOIR <sup>(32)</sup>.

D'autre part, en 1909, EULER et Van BOLIN <sup>(27)</sup> imaginaient, dans les solutions alcalines d'hydroquinone, la présence d'un composé de structure quino-



Enfin, LEY, vers 1910 et depuis, vers 1920 [(<sup>33</sup>) et (<sup>34</sup>)] ainsi que KLINGSTEDT et Victor HENRI <sup>(35)</sup> signalèrent les différences de structure de nombreux compo-

és possédant des groupements oxydryles phénoliques, soit avec le milieu solvant, soit avec la nature acide ou alcaline du milieu. A tous ces travaux, il y a lieu de

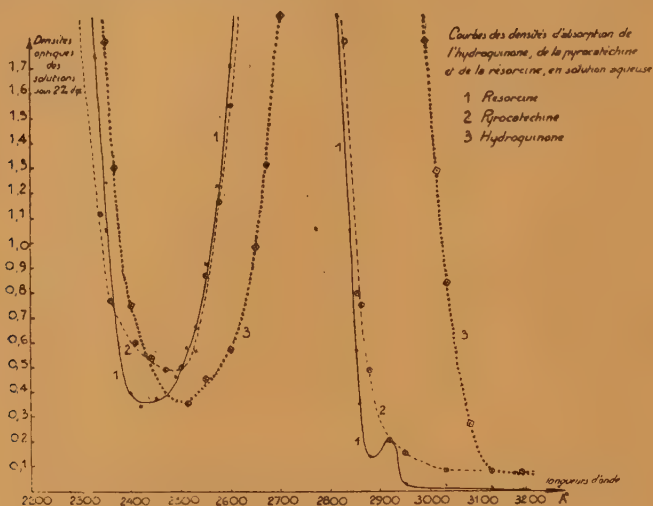


Fig. 9.

joindre ceux relatifs au spectre d'absorption de la quinone parmi lesquelles il convient de mentionner TUCK <sup>(36)</sup>, STARK <sup>(37)</sup>, STRUMPF <sup>(38)</sup>, PRATT et GIBBS <sup>(39)</sup>,

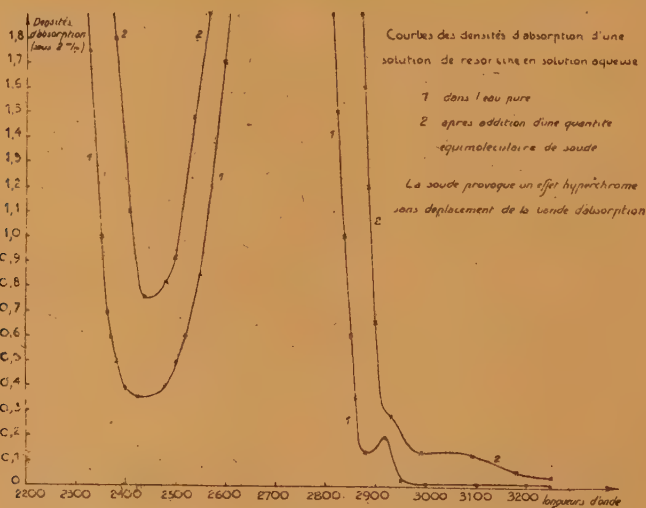


Fig. 9 bis.

LIFFSCHUTZ et JEUNER <sup>(40)</sup>, KLINGSTEDT <sup>(41)</sup> et quelques autres <sup>(43, 45, 47, 51, 58 et 59)</sup>. Les solvants usuels communs à l'hydroquinone et à la soude, se limitant à l'eau

et à l'alcool, agissent beaucoup sur les spectres d'absorption en raison de la grandeur de leur moment électrique.

Malgré cette altération qui exclut toute possibilité d'étude structurale intrinsèque, la comparaison des spectres d'absorption demeure permise. D'une certaine parenté spectrale entre deux corps, il demeure possible de conclure à une analogie probable de leur constitution. On trouvera ci-dessous les spectrogrammes d'absorption dans l'ultra-violet et dans le spectre visible de solutions aqueuses d'hydroquinone et de quinone.

Nous constatons la parfaite transparence des solutions aqueuses de soude caustique dans l'ultra-violet et dans la région visible du spectre. L'examen direct des spectrogrammes, aussi bien que les déterminations microphotométriques, nous fait connaître les modifications progressives apportées par l'introduction d'une base alcaline. Le spectre d'absorption auquel on aboutit se compare aisément à celui de la quinone surtout dans la partie visible du spectre tandis que certaines bandes caractéristiques de l'hydroquinone sont conservées.

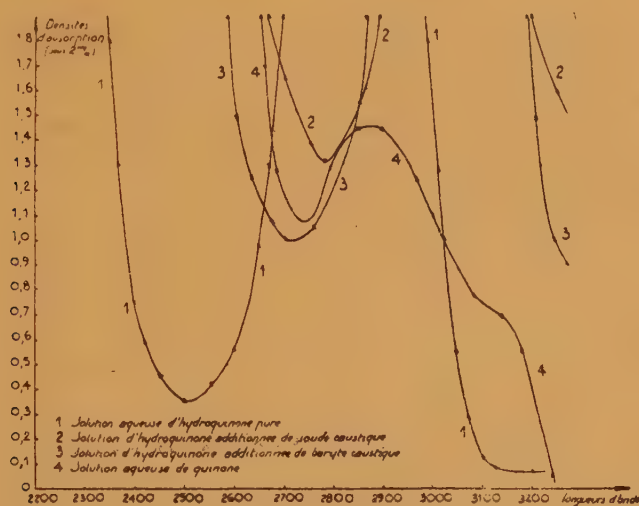


Fig. 9 ter.

L'identité des spectrogrammes obtenus, soit avec la soude, soit avec la baryte caustique, implique que la modification de structure apportée est indépendante de la nature de la base alcaline ou alcalino-terreuse choisie.

Nous avons aussi une confirmation spectrographique de la parfaite réversibilité du passage de la solution de la forme incolore à la forme colorée.

Enfin, la comparaison des spectrogrammes des trois diphénols isomères, en milieu neutre, et en milieu alcalin, montre qu'il convient d'attribuer les modifications spectrales, dans le cas de l'hydroquinone, à la structure quinonique

de la solution alcaline. En effet, les spectrogrammes des trois diphénols en milieu neutre, se ressemblent beaucoup. En milieu alcalin, il n'en est plus du tout de même. Tandis que le spectre de l'hydroquinone est profondément modifié,

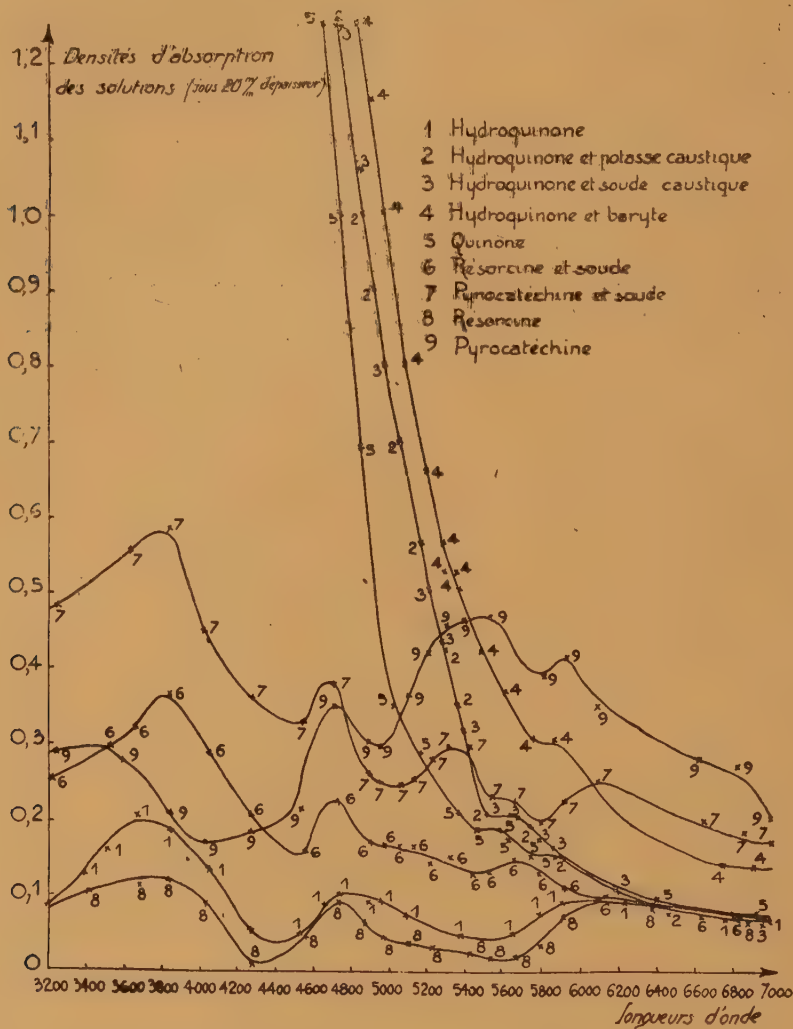


Fig. 9 quarter.

celui de la résorcine l'est à peine. La pyrocatechine réalise un cas intermédiaire. Ces modifications ne se produisant que pour les phénols capables de prendre la structure quinonique, il y a donc lieu de les attribuer à la forme quinonique mobile du diphénol considéré.

**Conclusions.** — Des résultats exposés au cours de ce chapitre, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

1<sup>o</sup> Comme les autres diphénols, l'hydroquinone est salifiable par les alcalis et forme des hydroquinonates acide et neutre.

2<sup>o</sup> La formation de ces composés a lieu, quelle que soit la nature de l'hydroxyde métallique soluble employé, pour des quantités de bases équivalentes.

3<sup>o</sup> Toutes les mesures physico-chimiques (thermochimiques, d'électroconductibilité, spectrophotométriques) concourent à prouver l'existence d'un hydroquinonate acide. C'est à partir de ce corps que se produirait la forme mobile oxydable.

4<sup>o</sup> Enfin, l'affinité des solutions alcalines de diphénols pour l'oxygène est intimement liée à la possibilité d'existence d'une forme quinonique. (\*)

---

(\*) Ce dernier point reçoit d'utiles confirmations expérimentales tirées de la chimie organique.

Les monophénols, par exemple, sont d'autant plus oxydables que la position para, par rapport à l'oxydyle phénolique, demeure libre, la forme paraquinonique restant alors possible.

C'est ainsi que le paracrésol s'oxyde moins facilement que le phénol ou les autres crésols.

En outre, l'oxydabilité disparaît dès qu'on bloque la fonction phénol, notamment, sous forme d'éther-oxyde-méthylique. La forme quinonique ne peut plus prendre naissance dans ces conditions, en raison de la disparition de l'hydrogène phénolique mobile.

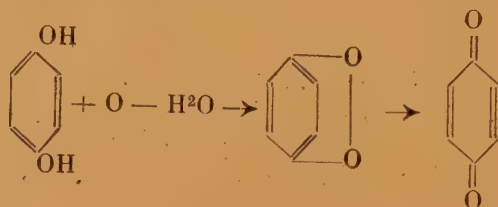
Tel est, en particulier, le cas du paraoxyanisol, dont la molécule est celle de l'hydroquinone, dans laquelle l'un des oxydryles est bloqué à l'état d'éther-oxyde méthylique.

## CHAPITRE IV

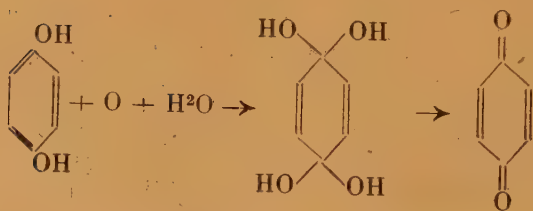
### ESSAI D'INTERPRÉTATION ET MÉCANISME DE L'OXYDATION DES SOLUTIONS ALCALINES D'HYDROQUINONE.

L'insuffisance des renseignements fournis par l'étude physico-chimique des solutions alcalines d'hydroquinone pour l'établissement du mécanisme de leur oxydation tient essentiellement à l'impossibilité actuelle de pénétrer la structure des composés benzéniques ou quinoniques. Par contre, parmi les mécanismes proposables, il est possible de faire un choix, suivant que ceux-ci sont compatibles ou non avec les résultats expérimentaux précédemment établis.

Les spectrogrammes de ces solutions alcalines témoignent d'un changement de structure, antérieur à toute action de l'oxygène. L'oxydation des solutions alcalines d'hydroquinone est donc incompatible avec les mécanismes invoqués par INGOLD <sup>(42)</sup>, dont les schémas sont :



et :



et dans lesquels la modification structurale de la molécule benzénique est postérieure, ou corrélative d'un apport d'oxygène. Il en est de même de celui de WIELAND <sup>(6)</sup>, qui peut convenir, par contre, dans certaines réactions de catalyse oxydante.

Les modifications de la molécule d'hydroquinone ne peuvent être envisagées que par rapport à un schéma déterminé. Faute de mieux, c'est au mode de représentation habituellement admis pour les composés benzéniques que nous nous référerons.

Le schéma de l'hydroquinone répond à la configuration suivante :



Les changements de structure possibles, compatibles avec la tétravalence du carbone, peuvent se produire par une modification des liaisons du noyau, soit sans migration d'atome, soit avec migrations d'atomes.

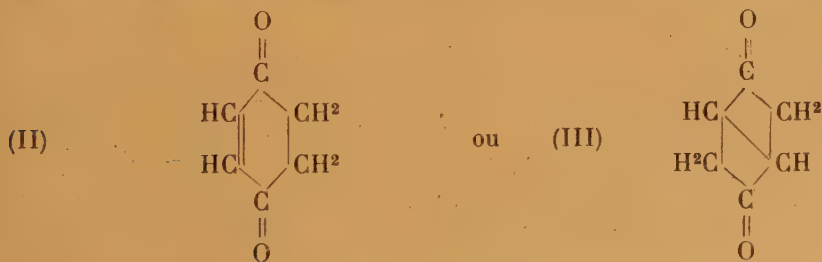
Sans migration d'atome, on aboutit à un schéma comportant une liaison transverse, tel que :



rappelant un peu celui de la quinone.

Les migrations d'atomes peuvent faire intervenir les deux oxhydyles phénoliques, ou les quatre hydrogènes latéraux. Mais cette dernière hypothèse est incompatible avec l'expérience puisque l'oxydabilité subsiste pour la toluhydroquinone, les xylohydroquinones et la 2-3-5-6- tétraméthylhydroquinone dans laquelle les 4 atomes d'hydrogène sont substitués.

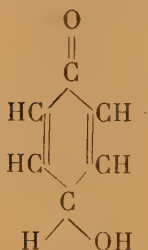
L'action des deux oxydryles phénoliques permet d'envisager un mécanisme analogue à celui de la tautomérisation des cétones. L'hydroquinone serait, dans ces conditions, la forme cenolique de corps répondant aux schémas tels que :



selon que la migration est dissymétrique ou symétrique.

Enfin, par migration sur l'atome de carbone situé en para, nous obtenons le schéma d'EULER et Van BOLIN (27).

(IV)



Parmi ces quatre schémas, l'expérience condamne le second étant donné que les solutions alcalines d'hydroquinone ne possèdent pas les propriétés des cyclohexanediones que la formule (II) représente. D'autre part, ce mécanisme de tautomérisation peut avoir lieu avec la résorcine, ainsi qu'il résulte de la formule de ce diphenol et la différence de comportement entre les solutions alcalines d'hydroquinone et les solutions alcalines de résorcine n'est donc pas susceptible de recevoir une interprétation satisfaisante. Le schéma (III) échappe aux critiques précédentes, et ne correspond à aucun composé connu. Par contre, la salification ne pourrait se faire que sur les groupements méthyléniques  $\text{CH}^2$ . Mais, si la possibilité de dérivés alcalins subsiste, leur ionisation semble peu probable, les composés analogues (de la série malonique, par exemple) ne la présentant pas. Il y aurait aussi substitution possible de 4 atomes d'hydrogène acides ce qui n'a jamais pu être mis en évidence.

Entre les schémas (I) et (IV), l'expérience est plus favorable au dernier. Tandis que dans le schéma (I), les deux sels de l'hydroquinone ont même structure, le schéma (IV) n'est compatible qu'avec le dérivé monosodique et non avec le disodique. Il serait donc plus facile de comprendre que l'oxydabilité soit liée à la formation du dérivé monosodique dans le cas du schéma (IV), puisque le dérivé disodique ne serait pas susceptible de prendre la forme tautomère oxydable.

Quelle que soit la forme tautomère envisagée, le mécanisme de cette transformation moléculaire est difficile à préciser. Il n'est pas interdit de rappeler qu'André Job<sup>(44)</sup> l'assimilait au phénomène d'halochromie, d'après lequel le voisinage d'une molécule ionisable avec une molécule organique incolore a pour effet de modifier la répartition électronique et par suite, les liaisons de cette molécule organique. Les alcalis caustiques peuvent jouer ce rôle, dans le cas de l'hydroquinone.

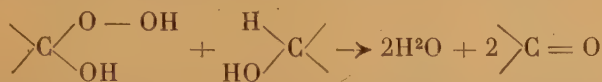
Sur la nature du composé autoxydable, dont la formation est liée à celle de l'hydroquinonate acide, il semble que l'on doive opter pour l'ion monovalent correspondant. Commun à tous les sels acides de l'hydroquinone, il permet de comprendre leur identité de comportement dans les mêmes conditions de concentration moléculaire. Il n'en serait vraisemblablement pas de même si le sel intervenait moléculairement, l'atome de métal devant nécessairement affecter la mobilité de la molécule. D'autre part, l'oxydabilité des solutions aqueuses d'hydroquinone (mesurée dans le chapitre I) ne saurait s'expliquer autrement. Enfin pour de tels composés, la coloration est fréquemment liée à l'ionisation.

Tel est le cas de la phénolphthaléine. En milieu alcalin, la coloration disparaît avec l'ionisation, lorsqu'on opère, par exemple, en solution très concentrée.

Le mécanisme de la réaction d'oxydation se réduit alors à celui du groupe ment fonctionnel — CHOH — (ou de l'ion monovalent correspondant). Ce que nous connaissons du mécanisme d'oxydation par l'oxygène gazeux, permet de conclure à la formation d'un peroxyde primaire ; de formule :



L'autoxydateur ainsi formé agissant sur une nouvelle molécule, servant d'accepteur, concourt à la formation de quinone, plus stable :



Il est permis de réserver le nom d'autoxydation au mécanisme dans lequel l'autoxydateur et l'accepteur sont formés aux dépens de la même substance.



## DEUXIÈME PARTIE

### OXYDATION DES SOLUTIONS D'HYDROQUINONE CONTENANT DES SELS ALCALINS

#### CHAPITRE V

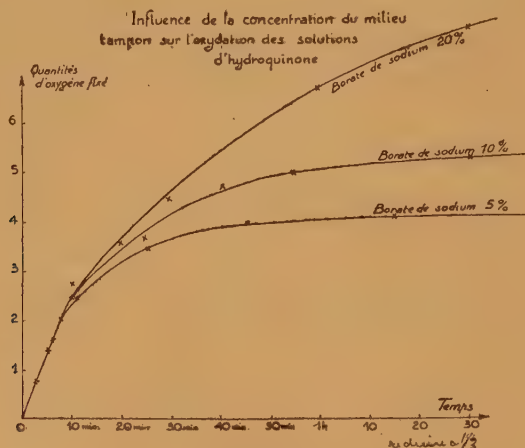
##### MESURES DES VITESSES D'OXYDATION DES SOLUTIONS D'HYDROQUINONE EN PRÉSENCE DE SELS ALCALINS.

L'influence de la valeur de l'exposant d'hydrogène sur le comportement des catalyseurs biochimiques, et l'utilisation de l'hydroquinone comme accepteur d'oxygène, a conduit certains chercheurs à étudier l'action des milieux tampon couramment employés sur les solutions d'hydroquinone. A titre d'exemple, nous avons envisagé les cas des phosphates, des borates et des carbonates alcalins.

**Oxydation des solutions d'hydroquinone contenant des phosphates alcalins.** — Cette action a été étudiée par V. EULER et BRUNIUS <sup>(45)</sup> qui employaient des solutions tampon obtenues en mélangeant en proportions variables, des phosphates monoacide et biacide de potassium. Nous avons complété les renseignements donnés par ces auteurs, en utilisant les mélanges de phosphates de sodium préconisés par SÖRENSEN (solution 1/15 molécule de phosphate monoacide et solution 1/15 molécule de phosphate biacide de sodium). Les valeurs de l'exposant d'hydrogène des solutions ainsi obtenues ont été contrôlées, et par les indicateurs colorés et par la détermination électrométrique de l'exposant d'hydrogène au moyen de l'électrode d'hydrogène. Ainsi qu'EULER et BRUNIUS l'avaient constaté, l'introduction de l'hydroquinone (solution 0,2 M) n'entraîne qu'une variation de l'exposant d'hydrogène de l'ordre de quelques centièmes d'unité Sørensen. L'oxydation étant beaucoup trop lente pour permettre l'utilisation de la méthode du tambour pneumatique, il n'est possible de suivre la réaction qu'en dosant la quinone formée, grâce à la méthode de KNECHT et RIBBERT au chlorure de titane.

Au début de la réaction, la quantité d'oxygène fixée est sensiblement proportionnelle au temps. Après quelques heures elle augmente moins rapidement, puis ne progresse plus d'une manière appréciable. Tandis que la quantité d'oxygène

totale fixée est fonction de la concentration de la liqueur en phosphates alcalins, la vitesse d'oxydation à l'origine reste au contraire la même pour une même valeur de l'exposant d'hydrogène (voir graphique). Voici quelques valeurs de la vitesse initiale d'oxydation exprimée en  $\text{cm}^3$  de gaz absorbés par minute et par gramme d'hydroquinone :



|                                       |                      |                       |                       |                       |                     |
|---------------------------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------|
| Valeur de l'exposant d'hydrogène .... | 6,47                 | 6,81                  | 7,17                  | 7,38                  | 8,04                |
| Vitesses initiales d'oxydation.....   | $4,0 \times 10^{-4}$ | $10,3 \times 10^{-4}$ | $19,6 \times 10^{-4}$ | $28,3 \times 10^{-4}$ | $71 \times 10^{-4}$ |

La variation du logarithme de la vitesse initiale d'oxydation en fonction de l'exposant d'hydrogène est linéaire. Etant données les concentrations des liqueurs utilisées, les coefficients d'activité des ions sont sensiblement égaux à l'unité, de telle sorte que le résultat précédent exprime que la vitesse d'oxydation est inversement proportionnelle à la concentration des ions  $\text{H}^+$  ou, ce qui revient au même, proportionnelle à la concentration des ions  $\text{OH}^-$ .

**Oxydation des solutions d'hydroquinone dans les milieux tampon aux borates ou aux carbonates alcalins.** — La comparaison des vitesses d'oxydation de l'hydroquinone, dans ces milieux, avec les précédentes, permet, en particulier, de voir si l'exposant d'hydrogène suffit à déterminer la valeur de cette vitesse. A ce propos, un travail de LA MER et RIDEAL (<sup>46</sup>), montre que l'oxydation est plus importante dans le cas des borates alcalins qu'avec les solutions de phosphates. Mais les expériences étant exécutées dans des conditions de concentration différentes pour l'hydroquinone, il convenait de traiter à nouveau, à la même température, une solution 0,2 moléculaire de diphénol, comme dans le précédent paragraphe. Les formules des solutions employées sont pour les borates alcalins, celles de Sørensen (Borate de sodium, acide chlorhydrique ou Borate

de sodium, soude). Les vitesses d'oxydation sont ici suffisantes pour permettre l'emploi de la méthode du tambour pneumatique. Toutefois, il convient dans certains cas, d'utiliser encore la méthode par réduction. La coïncidence, entre les deux méthodes de déterminations est toujours satisfaisante.

| Valeur du pH                                | 7,94 | 8,68 | 9,24 |
|---------------------------------------------|------|------|------|
| Vitesse d'oxydation (par réduction) .....   | 0,10 | 0,30 | 1,04 |
| Vitesse d'oxydation (méthode directe) ..... | 0,09 | 0,28 | 0,99 |

Le logarithme de la vitesse d'oxydation croît linéairement avec l'exposant d'hydrogène, mais moins rapidement que dans le cas des phosphates alcalins. Pour une même valeur de l'exposant d'hydrogène, les tampons aux borates donnent lieu à une oxydabilité plus grande que les solutions de phosphates, conformément aux résultats de LA MER et RIDÉAL <sup>(46)</sup> (Voir fig. 11).

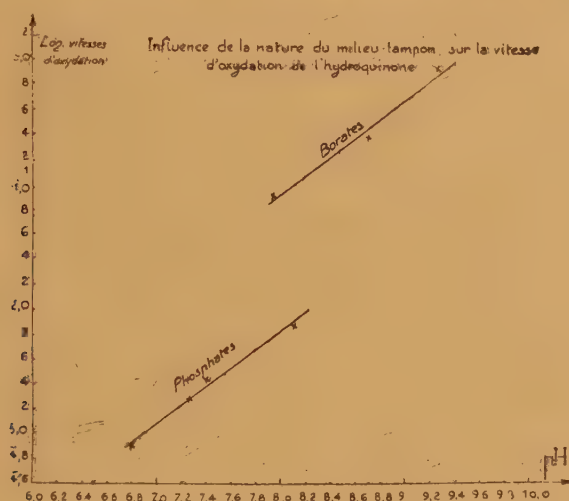


Fig. 11.

Les solutions de carbonates alcalins répondent aux formules recommandées par KOLTHOFF. Les résultats suivants montrent que la variation de la vitesse d'oxydation, est encore moins rapide que dans le cas des borates alcalins :

| Valeurs du pH                                | 10,14 | 11,36 |
|----------------------------------------------|-------|-------|
| Vitesses d'oxydation (méthode directe) ..... | 13,15 | 20,3  |

Par contre, l'oxydabilité des liqueurs est encore plus grande que celle d'une solution de borates alcalins de même exposant d'hydrogène.

**Conclusions.** — Les expériences du présent chapitre mettent en évidence les propriétés suivantes des solutions d'hydroquinone contenant des sels alcalins.

1<sup>o</sup> Pour une catégorie de solutions tampon donnée, la vitesse initiale d'oxydation varie seulement avec la valeur de l'exposant d'hydrogène, et ne dépend pas de la concentration des sels alcalins présents.

La variation, pour les solutions de phosphates de sodium de Sørensen et une concentration 0,2 moléculaire de l'hydroquinone, est inversement proportionnelle à la concentration des ions hydrogène. Cette variation est moins rapide dans le cas des borates alcalins et moins encore dans le cas des solutions de Koltzoff, aux carbonates alcalins.

2<sup>o</sup> Les vitesses d'oxydation ne sont pas liées uniquement à la valeur de l'exposant d'hydrogène, mais dépendent aussi de la nature de la solution utilisée. Ainsi, pour un exposant d'hydrogène égal à 8, la vitesse d'oxydation est environ 13 fois plus grande, avec une solution de Sørensen au borate de sodium, qu'avec une solution de phosphates de sodium.

3<sup>o</sup> La comparaison de ces résultats avec ceux de Von EULER et BRUNIUS (<sup>46</sup>), relatifs aux solutions de phosphates de sodium, conduit à une conclusion identique. Pour les premiers de ces auteurs, il y a proportionnalité de la vitesse d'oxydation au carré de la concentration des ions OH, tandis que les seconds trouvent une loi de proportionnalité à la puissance  $3/2$  de cette même concentration. Enfin pour une même valeur de l'exposant d'hydrogène, les valeurs de la vitesse d'oxydation diffèrent selon la nature des sels de la solution, et sont beaucoup plus considérables dans le cas des borates que dans le cas des phosphates de sodium.

Cette remarque concernant les différences de comportement des solutions tampon selon la nature des sels qui y entrent s'applique d'ailleurs à bien d'autres phénomènes que l'oxydabilité des solutions d'hydroquinone. Parmi les exemples multiples invoqués à l'appui de cette opinion, il convient de signaler les travaux de R. DUBRISAY concernant la chimie capillaire (<sup>48</sup>) et la coagulation des suspensions argileuses (<sup>49</sup>). De tous ces travaux ressort l'insuffisance de la notion d'exposant d'hydrogène pour définir complètement les propriétés du milieu choisi.

---

## CHAPITRE VI

### DÉTERMINATIONS PHYSICO-CHIMIQUES ET ESSAI D'INTERPRÉTATION RELATIFS A L'OXYDABILITÉ DES SOLUTIONS D'HYDROQUINONE ET DE SELS ALCALINS

Les auteurs qui entreprirent l'étude de l'oxydation des solutions d'hydroquinone, en présence de certains milieux tampon, ont également interprété les résultats de leurs expériences, en proposant un mécanisme d'oxydation faisant dépendre la vitesse de fixation de l'oxygène de la valeur de l'exposant d'hydrogène du milieu considéré.

Pour V. EULER et BRUNIUS <sup>(10)</sup>, la vitesse étant proportionnelle au carré de la concentration des ions OH, l'ion bivalent de l'hydroquinone  $C^6H^4O^2$  est la forme mobile cherchée. En effet, l'équation d'ionisation totale de l'hydroquinone



est régie par l'équation d'équilibre :

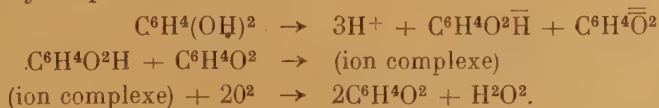
$$C_{C^6H^4O^2} \times C_{H^+}^2 = k_1$$

puisque la concentration de l'hydroquinone neutre dans le milieu est infiniment grande par rapport à celle des ions formés. Par conséquent, la concentration de l'ion hydroquinonique est inversement proportionnelle au carré de la concentration de l'ion  $H^+$ , c'est-à-dire, proportionnelle au carré de la concentration de l'ion  $OH$ , car entre ces deux catégories d'ions, il y a la relation :

$$C_{H^+} \times C_{OH} = k_{H^2O}$$

$k_{H^2O}$ , désignant la constante d'ionisation de l'eau à la température de l'expérience.

Pour LA MER et E. RIDEAL <sup>(46)</sup>, le mécanisme d'oxydation invoqué est plus complexe. Ces auteurs trouvent, bien qu'avec une coïncidence numérique douteuse, une proportionnalité de la vitesse d'oxydation à l'inverse de la puissance  $3/2$  de la concentration des ions H. Il devient donc nécessaire d'invoquer un mécanisme donnant naissance à 3 ions  $H^+$  pour deux molécules d'hydroquinone. D'où l'intervention d'un ion complexe entre l'ion monovalent et l'ion bivalent de l'hydroquinone.



Sans méconnaître la valeur de telles explications, il convient de remarquer qu'elles nécessitent une hypothèse particulière à chaque milieu tampon, et que d'autre part, ne faisant intervenir que les ions de l'hydroquinone, elle n'envisage pas une influence possible de la nature du milieu tampon, que les résultats du précédent chapitre autorisent à supposer.

L'emploi des méthodes physico-chimiques que nous avons expérimentées à propos des solutions alcalines d'hydroquinone est particulièrement indiqué pour atteindre, au sein de la liqueur, les nouvelles combinaisons qui ont pu y prendre naissance.

L'importance du choix de la méthode, déjà mis en évidence par une étude de M. R. DUBRISAY<sup>(59)</sup> est délicat, en raison de la présence simultanée de l'hydroquinone et d'un polyacide minéral.

C'est ainsi que les résultats de la méthode des conductibilités électriques deviennent difficilement interprétables.

Par contre, il convient de profiter de la transparence parfaite des solutions de phosphates, borates et carbonates alcalins aux rayons ultra-violets, comme dans le spectre visible, tandis que l'hydroquinone ne présente d'absorption mesurable que dans l'ultra-violet. Il résulte de là que l'apparition d'une coloration, affectant la région visible du spectre, est l'indice d'une nouvelle combinaison et peut servir à caractériser cette dernière.

Les divers spectrogrammes, pour chaque catégorie de solutions, ont été obtenus par addition de soude caustique à une solution d'hydroquinone et d'acide phosphorique ou borique. Selon la quantité de soude introduite, il est facile de réaliser les conditions des expériences, relativement à la détermination des vitesses d'oxydation : les solutions tampon aux phosphates étant obtenues par mélange de phosphate monoacide et de phosphate biacide de sodium, il suffira d'ajouter au mélange d'hydroquinone-acide phosphorique, 1 à 2 molécules de soude par molécule d'acide phosphorique. Dans le cas des solutions de carbonates alcalins, nous avons successivement utilisé le bicarbonate de potassium et le carbonate neutre<sup>(63)</sup>.

Les courbes résultant de l'examen microphotométrique des spectrogrammes révèlent entre elles une analogie absolue, et une ressemblance parfaite avec celles précédemment obtenues avec les solutions d'hydroquinone dans la soude ou la baryte caustique. De cette identité, nous devons conclure à la formation de composés de même structure que ceux reconnus dans les solutions alcalines d'hydroquinone. En particulier, l'oxydabilité est liée à la formation d'hydroquinonate acide de sodium (Voir figure 12).

Connaissant, en particulier, les constantes d'ionisation de l'hydroquinone :  $1,1 \times 10^{-10}$  et environ  $2 \times 10^{-12}$ , ainsi que celle des acides phosphorique, borique et carbonique, et la concentration des réactifs en présence, il est possible de déterminer l'équilibre entre les différents ions de la liqueur et de connaître le partage de la soude entre les différentes acidités des corps présents dans la liqueur.

Toutes les équations inoniques peuvent être établies. Toutefois, les difficultés de calcul sont considérables, étant donné le grand nombre d'équa-

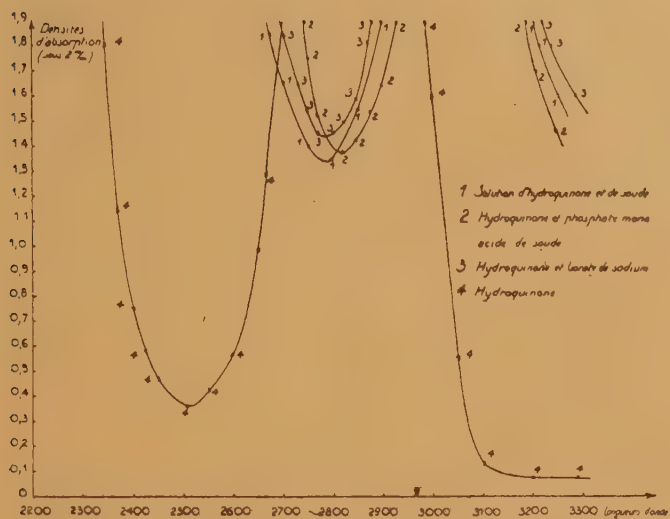


Fig. 12.

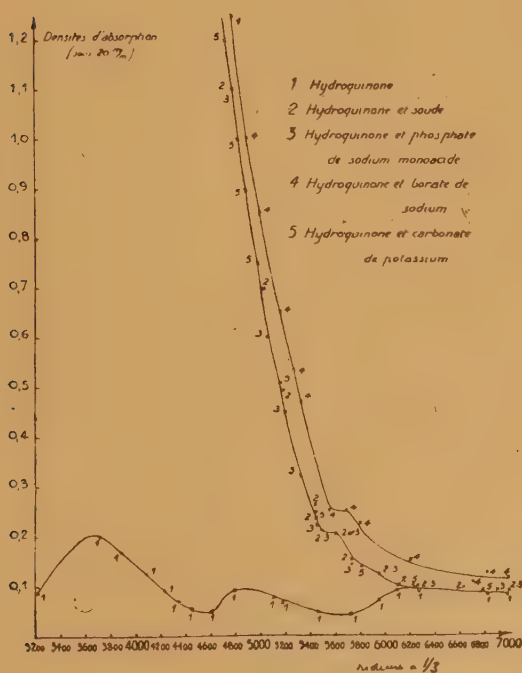


Fig. 12 bis.

tions qui interviennent et le nombre d'inconnues à éliminer. D'autre part, les constantes d'ionisation ne sont connues, pour la plupart, qu'avec une approximation grossière qui exclut toute coïncidence numérique précise. Il est néanmoins facile de se rendre compte de ce que l'ordre de grandeur des résultats prévus est observé.

Voici par exemple, le cas des tampons aux phosphates alcalins :

Les constantes d'ionisation sont respectivement :

$$\left. \begin{array}{l} 1,0 \times 10^{-2} \\ 8,8 \times 10^{-8} \\ 3,6 \times 10^{-13} \end{array} \right\} \text{ pour l'acide phosphorique,}$$

et :

$$1,1 \times 10^{-10} \quad \text{et} \quad 2 \times 10^{-12} \quad \text{pour l'hydroquinone.}$$

Les solutions tampons choisies sont des mélanges de phosphate monoacide et de phosphate biacide de sodium, c'est-à-dire que nous avons en présence 1 à 2 molécules de soude par molécule d'acide phosphorique. Les acidités des différentes fonctions en présence étant nettement différentes, nous pouvons simplifier le problème en procédant à quelques approximations.

Rappelons tout d'abord qu'en présence de deux acides de constantes d'ionisation différentes, une base en quantité insuffisante pour saturer les deux acides présents se répartit entre ces derniers proportionnellement aux racines carrées des constantes d'ionisation et proportionnellement aux concentrations des acides en présence. En premier lieu, la première acidité phosphorique peut être considérée comme entièrement saturée par la première molécule de soude, en raison de sa très forte constante d'ionisation. Par contre, la seconde molécule aura tendance à se partager entre la seconde acidité phosphorique et la première acidité de l'hydroquinone. En première approximation, nous pouvons en effet négliger les acidités finales de l'hydroquinone ( $2 \times 10^{-12}$ ) et de l'acide phosphorique ( $3,6 \times 10^{-13}$ ).

Au cours de nos expériences, le rapport moléculaire  $\frac{\text{acide phosphorique}}{\text{hydroquinone}}$  était sensiblement égal à 3, tandis que le rapport des constantes d'ionisation est  $\frac{8,8 \times 10^{-8}}{1,1 \times 10^{-10}} = 800$  dont la racine carrée est environ 28,5 : d'où il résulte que la soude se répartit entre l'acide phosphorique et l'hydroquinone dans le rapport de  $3 \times 28,5$  à 1 soit environ 85 à 1.

Examinons le cas de la solution tampon de pH 8,04, comportant le mélange de 0,5 cm<sup>3</sup> de solution de phosphate monosodique pour 9,5 cm<sup>3</sup> de phosphate disodique, soit 1,95 molécule de soude par molécule d'acide phosphorique. Sur ces 1,95 molécules de soude, 1 molécule est consommée par l'acide phosphorique, quant au 0,95 molécule restant,  $\frac{0,95}{85}$  seulement vont à l'hydroquinone, soit sensiblement 0,01 de molécule. A cette concentration, correspond une absorption d'oxygène de 0,7 centièmes de centimètre cube par minute et par gramme

d'hydroquinone, tandis que le chiffre expérimental est de 0,71 centièmes de centimètre cube. Il en est de même pour les autres solutions tampon aux phosphates.

Examinons de même le cas d'un tampon au borate de sodium. Le même calcul montre que le  $1/3$  de la soude présente va se combiner à l'hydroquinone. Ainsi pour la solution de  $pH$  9,24, dans laquelle nous avons 1 molécule de soude par molécule d'acide borique,  $1/3$  de molécule de soude va se combiner aux 2 molécules d'hydroquinone présentes, ce qui correspond à une vitesse d'oxydation de 1, 1  $cm^3$  d'oxygène par minute et par gramme d'hydroquinone.

Expérimentalement, nous trouvons 0,99 et 1,04  $cm^3$  selon la méthode employée. Avec les tampons aux carbonates, on peut, en première approximation, imaginer que la première acidité carbonique est d'abord satisfaite, le reste de l'alcali allant en presque totalité à l'hydroquinone.

Ces résultats nous autorisent donc à étendre les hypothèses de la première partie de notre étude, relativement aux solutions alcalines d'hydroquinone, au cas des solutions de ce diphénol dans les milieux tampons alcalins. En particulier, l'oxydabilité y serait intimement liée à la formation de l'hydroquinonate acide de sodium.



## TROISIÈME PARTIE

### ACTION DE QUELQUES HYDROXYDES MÉTALLIQUES SUR L'OXYDABILITÉ DES SOLUTIONS D'HYDROQUINONE

---

#### CHAPITRE VII

##### ACTION DE LA MAGNÉSIE

---

La magnésie étant peu soluble dans l'eau, il est peu probable qu'une solution aqueuse de cet hydrate agisse sur l'hydroquinone. L'expérience confirme cette hypothèse : une solution saturée de magnésie dans l'eau, de concentration  $3,5 \cdot 10^{-4}$  mol.-gr. par litre, ne provoque aucune oxydation mesurable. Dans les mêmes conditions de concentration une base alcaline se comporterait de même. L'étude de l'action de la magnésie ne saurait donc se poursuivre qu'en opérant avec des suspensions de cette base.

**Mesures de vitesses d'oxydation provoquée par les suspensions aqueuses de magnésie.** — De telles suspensions se préparent en traitant la solution d'un sel de magnésium par un alcali. Dès que la magnésie libérée dépasse le chiffre de 0,1 mol.-gr. par litre, la suspension s'agglutine et ne présente plus aucune propriété excitatrice. On obtient des suspensions plus stables en ne libérant que 0,5 mol.-gr. de base par litre de solution ; l'évolution ne commence alors que 10 minutes après la préparation.

Les mesures de vitesse d'oxydation ont été exécutées sur des solutions d'hydroquinone contenant 0,2 mol.-gr. de diphénol par litre- 300 cm<sup>3</sup> d'une semblable solution étaient additionnés de 2,5 millièmes de molécules-grammes de magnésie en suspension. L'oxydation est suffisamment rapide pour pouvoir être enregistrée par la méthode du tambour pneumatique. De la moyenne de cinq expériences, nous déduisons la valeur de la vitesse d'oxydation égale à : 2,4 cm<sup>3</sup> d'oxygène par minute. Dans les mêmes conditions, une solution de soude caustique contenant 5 milli-mol.-gr. d'alcali provoque une absorption d'oxygène de 2,7 cm<sup>3</sup>/min. Une seconde série de déterminations portant sur l'introduction de 1 milli-mol.-gr. de magnésie aboutit à une vitesse d'oxydation de 0,25 cm<sup>3</sup>/min.

Notre dispositif expérimental ne permet pas une étude plus étendue de l'action de ces suspensions aqueuses. Pour des teneurs en magnésie inférieures

à 1 milli-mol.-gr. les vitesses d'oxydation sont beaucoup trop faibles pour être mesurables ; tandis qu'aux teneurs plus élevées, les suspensions ne sont plus assez stables.

Néanmoins, ces résultats montrent que l'action excitatrice des suspensions de magnésie présente les mêmes caractères que celle des solutions d'alcalis, à savoir : *a*) la proportionnalité de la vitesse d'oxydation à la quantité de base introduite (en raison de la petite quantité de base mise en jeu) *b*) la constance de la quantité d'oxygène fixée pour des quantités équivalentes de base introduites dans une même solution d'hydroquinone.

**Mesure des vitesses d'oxydation provoquée par les suspensions glycériques de magnésie.** — L'instabilité des suspensions aqueuses de magnésie ne permet pas une mesure précise de leurs propriétés. Mais on parvient à en augmenter la longévité en opérant en milieu glycérique. Contrairement à ce qui se passe dans le cas des bases alcalino-terreuses, la solubilité de la base n'est pas sensiblement modifiée.

Avec une suspension contenant 50 % de son volume de glycérol, on constate que la vitesse d'absorption de l'oxygène dans les mêmes conditions (2,5 milli-molécules-gr. dans 300 cm<sup>3</sup>) de solution d'hydroquinone 0,2 moléculaire), que celles des suspensions aqueuses précédentes, demeure comprise entre 2, 4 et 2,5 cm<sup>3</sup>/min. après 24 heures. En opérant à la température ordinaire, la suspension ne perd ses propriétés excitatrices qu'au bout de plusieurs jours.

L'hydrate libre conditionne seul l'oxydabilité de la suspension, la solution glycérique d'un sel neutre (sulfate de magnésium) ne communique aucune propriété spéciale à la solution d'hydroquinone.

D'autre part, l'état de suspension fine est également une condition nécessaire ; après coagulation de l'hydrate, sous l'influence de la chaleur, toute oxydabilité de la liqueur disparaît, bien qu'elle ait reçu la même quantité de base, la suspension ayant été préalablement homogénéisée par agitation.

**Action de l'hydrate de magnésie provenant de l'hydrolyse de l'acétate.** — L'évolution des suspensions aqueuses de magnésie est considérablement ralentie quand la libération de l'hydrate de cette base est obtenue par hydrolyse de son acétate. Suivant le procédé utilisé par André JOB, dans le cas de l'acétate de nickel <sup>(8)</sup>, en chauffant l'acétate cristallisé à la température de 105 à 110°, on parvient à libérer des quantités de bases atteignant le cinquième de la quantité totale contenue dans le sel. Les suspensions obtenues par action de l'eau sur ce produit d'hydrolyse ne sont stables qu'à la condition que la magnésie libre ait une teneur inférieure à 1/10 de molécule gr. au litre.

Dans ces conditions, toutes les suspensions évoluent d'une manière analogue : *a*) au cours d'une première phase, le produit subit une *réhydratation*.

La poudre blanche, tombant au fond du récipient, se gélifie et augmente de volume au point d'absorber petit à petit la totalité de l'eau présente.

A ce moment, on obtient une liqueur visqueuse, présentant l'aspect laiteux opalescent des suspensions aqueuses de savon.

b) Après quelques jours de stabilité, le produit entre dans une seconde phase de *coagulation*.

Un hydrate floconneux se forme au sein de la liqueur, dont le volume augmente petit à petit avec le temps, pour aboutir après quelques semaines, à une coagulation complète, la liqueur surnageante devenant parfaitement claire et fluide.

Si les phases de l'évolution du produit sont toujours identiques, leur durée dépend essentiellement des conditions de la préparation. La phase de réhydratation pour un acétate traité à une température déterminée, est d'autant plus longue que la déshydratation a été plus poussée. Elle augmente de durée également lorsqu'on élève la température à laquelle on opère l'hydrolyse. Elle devient pratiquement indéfinie dès que la température dépasse  $110^{\circ}$ . La température de  $106$  à  $108^{\circ}$  est celle qui semble le plus favorable. Enfin, il est inutile de prolonger la déshydratation dès que le départ de l'acide acétique est acquis, ce qui est facile à constater en pesant le produit à intervalles de temps réguliers. L'opération est arrêtée dès que le poids du produit reste constant. Ce résultat est obtenu en deux heures et demie à  $105^{\circ}$  et en une demi-heure à  $110^{\circ}$ . Les inconvénients d'un chauffage prolongé au-delà de ces limites sont les mêmes que ceux d'une déshydratation effectuée à température trop élevée.

Voici la moyenne des valeurs obtenues pour un échantillon d'acétate de magnésium hydrolysé à  $106^{\circ}$  durant 3 heures, et pour lequel 0,200 de la magnésie totale contenue dans le sel a été libérée. Comme précédemment, la solution traitée contenait 0,2 mol.-gr. par litre d'hydroquinone. La quantité de magnésie ajoutée était de 0,005 mol.-gr. pour  $300\text{ cm}^3$  de solution.

| Temps                 |                  | Aspect physique         | Viscosité<br>(par rapport<br>à l'eau) | Oxygène absorbé<br>(en $\text{cm}^3$ par min.) |
|-----------------------|------------------|-------------------------|---------------------------------------|------------------------------------------------|
| 1 <sup>re</sup> Phase | 15 minutes ..... | trouble                 | 1,1                                   | 6                                              |
|                       | 3 heures .....   | opalescence homogène    | 5,6                                   | 4,0                                            |
|                       | 24 heures .....  | opalescence homogène    | 5,2                                   | 5,4                                            |
| 2 <sup>e</sup> Phase  | 4 jours .....    | coagulation commençante | 3,5                                   | 2,5                                            |
|                       | 14 jours .....   | coagulation totale      | 1,3                                   | 1,0                                            |

L'addition d'une quantité de potasse caustique ou de soude caustique égale à 0,01 mol.-gr. dans la même liqueur entraîne une oxydation dont la vitesse  $5,8\text{ cm}^3$ , est voisine du maximum observé pour la solution précédente. L'équivalence précédemment observée pour les suspensions aqueuses, entre la magnésie et les bases alcalines, se poursuit donc dans le cas de l'hydrate libéré par l'hydrolyse thermique de l'acétate de magnésium.

Il y a lieu de remarquer enfin que la nature du sel hydrolysé n'intervient pas. L'oxydabilité provoquée par une suspension provenant de l'hydrolyse du formiate de magnésium est proportionnelle à la quantité d'hydrate mise en jeu. Avec 0,002 mol.-gr. d'hydrate de magnésie du formiate, la vitesse d'oxydation

produite est de  $2,2 \text{ cm}^3$  d'oxygène par minute, identique à celle qu'aurait produite une quantité égale provenant de l'acétate.

**Interprétation des précédents résultats.** — Comme dans le cas des bases alcalines ou alcalino-terreuses le mécanisme de l'oxydation ne peut être mis en évidence qu'après une analyse physico-chimique des solutions d'hydroquinone et de magnésie.

Cette analyse peut se pratiquer au moyen de la méthode des conductibilités électriques, bien que la dilution des solutions de base et d'hydroquinone qu'il convient d'employer, rendent les mesures difficiles. Voici les résultats obtenus sur des liqueurs résultat de l'addition d'une solution d'hydroquinone contenant 0,7 millième de molécule-gr. par litre, à une solution de magnésie, contenant 0,7 millième d'équivalent-gr.  $\frac{\text{Mg(OH)}_2}{2}$  par litre, la concentration totale des deux réactifs étant constante. La température, au cours de ces mesures était de  $19^{\circ}3$  centigrades.

Proportions d'hydroquinone et de magnésie.

| $\text{C}^6\text{H}^4\text{O}^2$ | $\frac{\text{Mg(OH)}_2}{2}$ | Conductances<br>en mho $\times 10^5$ |
|----------------------------------|-----------------------------|--------------------------------------|
| 100                              | 0                           | 0,8 (12500 $\omega$ )                |
| 90                               | 10                          | 1,8                                  |
| 80                               | 20                          | 2,9                                  |
| 70                               | 30                          | 3,9                                  |
| 60                               | 40                          | 5,4                                  |
| 50                               | 50                          | 7,4                                  |
| 40                               | 60                          | 12,2                                 |
| 30                               | 70                          | 17,1                                 |
| 20                               | 80                          | 21,9                                 |
| 10                               | 90                          | 26,5                                 |
| 0                                | 100                         | 30,9 (3240 $\omega$ )                |

Ces résultats prouvent la formation de deux combinaisons comportant 1 équivalent-gr.  $\frac{\text{Mg(OH)}_2}{2}$  par molécule d'hydroquinone et 2 équivalents-gr. par molécule d'hydroquinone.

Une autre mesure de conductibilité confirme que la magnésie est soluble dans les solutions d'hydroquinone beaucoup plus que dans l'eau pure. La solubilité de la magnésie à la température ordinaire atteint  $3,4 \times 10^{-4}$  mol.-gr. par litre, donnant lieu à la conductance de  $30,9 \times 10^{-5}$  mhos mesurée plus haut.

Dans un litre de solution contenant 0,2 mol.-gr. d'hydroquinone, on parvient à dissoudre un peu plus de 4 millièmes de mol.-gr. quantité du même ordre de grandeur que celle introduit au cours des expériences de détermination de la vitesse d'oxydation, et près de 12 fois supérieure à la solubilité de la base dans l'eau.

La conductibilité mesurée dans les mêmes conditions de température que plus haut, atteint plus de :  $45 \times 10^{-5}$  mhos, valeur supérieure à celle de la conductibilité de la magnésie dans l'eau pure.

La solution limpide obtenue par dissolution de la magnésie dans la solution d'hydroquinone possède les mêmes propriétés d'oxydabilité. Séparée de la magnésie coagulée qui a pu y prendre naissance, la solution garde les mêmes propriétés. Il n'y a donc que la magnésie dissoute qui agit.

Enfin, un examen spectrophotométrique, fait connaître que la coloration des solutions d'hydroquinone contenant de la magnésie est la même que celle des solutions alcalines ou alcalino-terreuses de concentration identique. Il y a donc aussi une forme autoxydable de l'hydroquinone dans la liqueur magnésienne, dont la présence explique l'identité de ses propriétés avec celles des solutions de bases alcalino-terreuses de même concentration moléculaire.

A toutes ces remarques, on peut joindre celle d'après laquelle l'hydrate de magnésie ainsi préparé ne constitue pas une oxydase d'une manière générale, (en particulier vis-à-vis du glucose et de l'accepteur arsénieux). L'oxydation est donc liée à la structure de l'hydroquinone en liqueur magnésienne et ne doit pas être attribuée à une catalyse oxydante de l'hydrate de magnésie.

L'oxydation des solutions d'hydroquinone contenant de la magnésie se rattache donc à celle que provoquent les bases alcalino-terreuses. Toutefois, la magnésie coagulée n'agit pas, vraisemblablement en raison des difficultés et de la lenteur de sa dissolution dans les solutions aqueuses d'hydroquinone.

---

## CHAPITRE VIII

### ACTION DES SELS BASIQUES DE NICKEL, D'YTTRIUM ET DE LANTHANE SUR L'OXYDATION DES SOLUTIONS D'HYDROQUINONE.

1° **Oxydation de l'hydroquinone en présence de sels basiques de nickel.** — L'oxydation des solutions d'hydroquinone par l'acétate basique de nickel a été étudiée en 1908 par André JOB <sup>(51)</sup>. Chauffé entre 100 et 110° l'acétate neutre de nickel cristallisé, perd de l'eau, et par hydrolyse, un peu d'acide acétique. Le résidu sec obtenu peut-être à nouveau réhydraté, puis hydrolysé. Le produit ainsi préparé provoque l'oxydation des solutions aqueuses d'hydroquinone et la vitesse d'oxydation communiquée à une solution déterminée de diphénol est proportionnelle à la quantité d'hydrate introduite. L'hydrate de nickel se comporte donc, comme l'hydrate de manganèse de la laccase et l'action du sel neutre est le signe de son hydrolyse. La diminution de la vitesse d'oxydation avec le temps montre également que l'acidité des produits d'oxydation de l'hydroquinone fait rétrograder l'hydrolyse du sel. Cette méthode permet enfin de comparer entre elles les diastases oxydantes par rapport à un poids déterminé d'hydrate de nickel. Tels sont les principaux résultats établis par André JOB.

Il semble utile de compléter ces résultats, en insistant sur les deux points suivants :

a) *L'hydrate de nickel est seul responsable de l'oxydation.*

Un argument en faveur de cette hypothèse, tient au fait déjà signalé par André JOB : à savoir, la proportionnalité de la vitesse d'oxydation de la liqueur à la quantité d'hydrate de nickel libre introduit. Mais nous pouvons y ajouter le résultat des expériences suivantes, montrant que les sels de nickel ne réagissent que s'ils contiennent de l'hydrate libre et cela quelle que soit leur nature.

1. Une solution aqueuse d'hydroquinone contenant 0,2 molécule-gramme par litre (soit 22 grammes), est additionnée de 0,11 millimolécules-grammes par gramme d'hydroquinone, d'hydrate de nickel provenant d'acétate hydrolysé. La quantité d'oxygène absorbée atteint **0,21** cm<sup>3</sup> min. par gramme d'hydroquinone.

2. A la même solution d'hydroquinone, est ajouté **0,14** millimolécules-grammes d'hydrate de nickel provenant de l'hydrolyse du formiate. La vitesse d'oxydation correspondant est 0,27 cm<sup>3</sup>-min. et par gramme d'hydroquinone. Le formiate neutre est inactif.

3. Dans une troisième expérience, la même solution est additionnée de **0,11**

millimolécules-grammes d'hydrate par gramme d'hydroquinone et provenant du sulfate fraîchement précipité, par un alcali. La vitesse d'oxydation trouvée est de **0,23** cm<sup>3</sup>-min. A moins de 5 % près, ces divers résultats coïncident. L'acide acétique de l'acétate de nickel ne joue donc ici aucun rôle particulier, et le pouvoir de provoquer l'oxydation de l'hydroquinone n'est pas le privilège de l'acétate hydrolysé, mais appartient à tous les sels basiques de nickel.

b) *L'action de l'hydrate de nickel dépend de son état physique.*

A. *Description de l'évolution et conditions de préparation de l'hydrate de nickel.*

L'évolution de l'acétate basique de nickel est fonction de deux facteurs essentiels : la température et la durée de l'hydrolyse. Elle comporte deux phases : 1° une phase de réhydratation durant laquelle le produit prend peu à peu l'aspect d'une gelée se fondant en un sol visqueux, 2° une phase de coagulation durant laquelle l'hydrate se sépare sous forme de flocons d'une liqueur parfaitement limpide.

Les conditions de préparation déjà formulées pour l'acétate basique de magnésium, s'appliquent au sel de nickel ; il n'y a pas intérêt à prolonger le chauffage hydrolysant lorsque le produit est parvenu à poids constant — 30 minutes suffisent pour obtenir ce résultat à 110° tandis que 5 heures sont nécessaires à 104-105°.

La durée de la phase de réhydratation n'excède guère 2 à 3 heures ; en revanche la coagulation demande souvent 2 à 3 mois et même davantage. Elle est d'autant plus longue que l'acétate a été hydrolysé à une température plus basse.

B. *L'activité de l'hydroacétate dépend de son état physique.*

C'est à la fin de la phase de réhydratation que l'acétate basique de nickel présente le maximum d'activité, qui caractérise son action. Pendant la coagulation, on observe une diminution progressive de cette activité avec le temps. L'action de la chaleur a pour effet de hâter cette transformation : le produit devient inactif en quelques minutes, lorsque la solution est chauffée au bain-marie au-dessus de 70°.

Les résultats suivants sont relatifs à des solutions d'hydroquinone (0,2 moléculaire) traitées à 18° centigrades.

|                                   |                                     |
|-----------------------------------|-------------------------------------|
| 1° Hydrate de nickel ajouté ..... | 0,11 mol-gr./mol-gr. d'hydroquinone |
| Température d'hydrolyse .....     | 104°                                |
| Durée .....                       | 26 heures.                          |

### Oxygène absorbé

|                                               |                            |
|-----------------------------------------------|----------------------------|
| Après 1 heure (fin de la réhydratation) ..... | 0,21 cm <sup>3</sup> /min. |
| Après 8 heures .....                          | 0,09 »                     |
| Après 24 heures .....                         | 0,04 »                     |

L'instabilité du produit tient à la prolongation du chauffage.

|                                              |              |
|----------------------------------------------|--------------|
| 2° Quantité d'hydrate de nickel ajouté ..... | 0,43 mol-gr. |
| Température d'hydrolyse .....                | 104°         |
| Durée .....                                  | 5 heures.    |

### Oxygène absorbé :

|                                               |                            |
|-----------------------------------------------|----------------------------|
| A la fin de la réhydratation (2 heures) ..... | 0,81 cm <sup>3</sup> /min. |
| Après 3 semaines .....                        | 0,22 »                     |

|                                              |               |
|----------------------------------------------|---------------|
| 3° Quantité d'hydrate de nickel ajouté ..... | 0,20 mol.-gr. |
| Température d'hydrolyse .....                | 110°          |
| Durée .....                                  | 30 minutes.   |

*Oxygène absorbé :*

|                                               |                            |
|-----------------------------------------------|----------------------------|
| A la fin de la réhydratation (1/2 heure)..... | 0,48 cm <sup>3</sup> /min. |
| Après 3 semaines .....                        | 0,43 "                     |
| Après 3 mois environ .....                    | 0,22 "                     |

2° **Vitesses d'oxydation en présence d'hydroxyde de lanthane.** — La préparation et l'évolution des solutions de sels basiques de lanthane étant semblables à celles des sels de nickel, nous n'avons pas jugé nécessaire d'entreprendre à propos des acétates basiques de lanthane, une étude aussi complète que la précédente. Il suffit de caractériser l'action excitatrice de l'hydrate en se plaçant dans les meilleures conditions, telles qu'elles sont révélées par les précédentes expériences, à savoir la fin de la période de réhydratation.

Toutes les expériences suivantes ont été exécutées sur des solutions d'hydroquinone contenant 0,2 molécule-gramme de diphénol par litre.

L'hydrolyse des échantillons d'acétate de lanthane est effectuée à 110 pendant une demi-heure.

Une addition de 0,5 millimolécules d'acétate neutre de lanthane provoque une absorption d'oxygène de 0,06 à 0,08 cm<sup>3</sup>-min. pour un gramme d'hydroquinone. Cette activité extrêmement faible est le signe d'une hydrolyse du sel neutre analogue à celle de l'acétate de nickel qui demeure actif tant qu'il ne contient pas plus du dixième de son acide acétique en excès par rapport au sel neutre.

L'addition d'hydrate libéré par l'hydrolyse de l'acétate de lanthane a donné lieu aux vitesses d'oxydation consignées dans le tableau suivant :

|                                                                               |      |      |      |
|-------------------------------------------------------------------------------|------|------|------|
| <i>Hydroxyde de lanthane ajouté : en 1/1000 d'équivalent gr.</i>              |      |      |      |
| $\frac{\text{La(OH)}_3}{3}$ par gramme d'hydroquinone .....                   | 0,15 | 0,25 | 0,52 |
| <i>Vitesse d'oxydation : en cm<sup>3</sup>/min. par gramme d'hydroquinone</i> | 0,96 | 1,22 | 3,10 |

Chacun de ces nombres résulte de la moyenne de cinq expériences la précision des résultats étant de 5 %. Leur examen montre que la proportionnalité de la vitesse de fixation de l'oxygène à la quantité d'hydroxyde introduite est encore vérifiée dans le cas de l'hydrate de lanthane. D'autre part l'action excitatrice est ici particulièrement intense, et vaut 8 à 10 fois celle d'une quantité équivalente de base alcaline ou alcalino-terreuse.

3° **Vitesse d'oxydation en présence d'hydroxyde d'yttrium.** — Les résultats des expériences suivantes ont été obtenus d'une manière rigoureusement analogue à celle qui vient d'être indiquée pour les expériences relatives à l'hydrate de lanthane.

|                                                             |       |      |
|-------------------------------------------------------------|-------|------|
| <i>Hydroxyde d'yttrium libéré de l'acétate en 1/1000 de</i> |       |      |
| $\frac{\text{Y(OH)}_3}{3}$ par gramme d'hydroquinone .....  | 0,121 | 0,49 |
| <i>Vitesses d'oxydation .....</i>                           | 0,34  | 1,21 |

Sans atteindre l'action excitatrice de l'hydroxyde de lanthane, celle de l'hydroxyde d'yttrium est néanmoins plus de 3 fois supérieure à celle d'une quantité équivalente de potasse caustique.

**4° Mesures physiques relatives aux solutions d'hydroquinone en présence d'hydroxyde de nickel de lanthane ou d'yttrium. Mécanisme de l'oxydation. —**

a) Les hydroxydes de lanthane, de nickel, d'yttrium, n'étant pas solubles dans l'eau, même en présence d'hydroquinone il n'est pas possible de procéder à une analyse physico-chimique par conductibilité électrique des solutions d'hydroquinone et des divers hydroxydes, comme dans le cas de l'hydroxyde de magnésium. Par contre, nous pouvons mesurer les modifications de conductibilité électrique apportées par l'introduction de ces hydroxydes en excès agités avec une solution d'hydroquinone. Dans le cas de la magnésie, nous avons constaté dans ces conditions, une augmentation de conductibilité importante.

L'action des hydroxydes de nickel de lanthane ou d'yttrium ne produit rien de semblable. Une solution d'hydroquinone contenant 0,08 mol-gramme de produit par litre, possède une conductance à 18° centigrades, de:  $1,55 \times 10^{-5}$  mhos.

Mesurée après agitation avec un excès d'hydroxyde de nickel, la conductance demeure:  $1,55 \times 10^{-5}$  mhos. Elle conserve encore la même valeur, après agitation avec un excès d'hydroxyde d'yttrium, ou un excès d'hydroxyde de lanthane. A une concentration différente, le résultat obtenu présente les mêmes caractères. Ainsi, avec une solution d'hydroquinone à 0,02 mol-gr. par litre, on obtient dans les quatre cas envisagés plus haut, à

$$19^{\circ}2 \quad 1,40 \times 10^{-5} \text{ mhos.}$$

et avec une solution d'hydroquinone 0,01 moléculaire, dans l'eau pure, et après agitation avec un excès de chacun des trois hydroxydes à 19°2, les quatre valeurs obtenues sont identiques et égales à  $0,8 \times 10^{-5}$  mhos.

La méthode permet donc d'établir l'insolubilité des hydroxydes dans les solutions aqueuses d'hydroquinone, et par suite l'absence de toute combinaison autoxydable soluble.

b) La même conclusion se dégage du fait que les solutions séparées par filtration ou centrifugation de l'excès d'hydroxyde métallique, présentent la faible oxydabilité des solutions d'hydroquinone dans l'eau distillée. Après 10 minutes d'agitation violente, aucune oxydation mesurable ne peut être décelée.

c) L'examen spectroscopique de la lumière absorbée par une solution d'hydroquinone soit en présence de l'un quelconque des hydroxydes métalliques envisagés, soit en présence des acétates hydrolysés correspondants, ne révèle aucune modification de structure de l'hydroquinone. En particulier, l'acétate de nickel hydrolysé donne lieu à une absorption lumineuse identique, soit en présence, soit en l'absence d'hydroquinone dans la solution. L'absence de bandes d'absorption caractéristiques des composés à structure quinonique est totale dans tous les cas.

d) Enfin, l'action excitatrice, indépendante de la nature de la base alcaline

ou alcalino-terreuse, varie ici avec l'hydroxyde employé. L'hydroxyde de nickel agit avec une intensité très comparable à celle de la soude caustique ou de la potasse. L'hydroxyde d'yttrium est notablement plus actif (environ 3 fois plus) tandis que l'hydroxyde de lanthane permet d'atteindre des vitesses d'oxydation dix fois supérieures à celles que l'on obtient avec une quantité équivalente de soude ou de potasse caustique.

Aucune des méthodes, précédemment appliquées avec succès, à l'étude des solutions dans les alcalis et les sels alcalins, ne permet de conclure soit à une combinaison avec la base, soit à une modification de structure de l'hydroquinone. Il est, par contre, aisé de les rapprocher des réactions de catalyse oxydante déjà étudiées par divers auteurs, entre autres Gabriel BERTRAND <sup>(2)</sup>, A. JOB <sup>(7)</sup>, WOLFF <sup>(3)</sup> FOUARD <sup>(4)</sup>, WÖHLER <sup>(1)</sup>, DORRY, <sup>(52)</sup> (MATSUI <sup>(53)</sup>, EULER <sup>(60)</sup>). A l'encontre des hydroxydes alcalins et alcalino-terreux dont l'action sur l'hydroquinone et les corps à fonctions phénol, n'apparaît que pour cette catégorie particulière de composés organiques, les hydroxydes de nickel, d'yttrium et de lanthane provoquent l'oxydation de corps très différents, capables de jouer le rôle d'accepteur d'oxygène. Ainsi, d'après une observation de WICKE <sup>(54)</sup>, l'hydroxyde de nickel est un autoxydateur des sulfites alcalins. De même, il y a une grande analogie entre l'action de l'hydroxyde de lanthane, de l'hydroxyde d'yttrium et celle de l'hydrate céréux, vis-à-vis du glucose aussi bien que de l'hydroquinone (A. JOB. *loc. cit.*). Le mécanisme d'oxydation par les sels de cérium étant connu, il convient de penser qu'il s'applique également aux deux autres hydroxydes de terres rares. Nous avons pu retrouver cette action catalytique sur l'oxydation de l'alcool méthylique. En présence d'hydrate de lanthane ou d'hydroacétate de lanthane, l'alcool méthylique s'oxyde en aldéhyde formique, décelable par le réactif de Rothenfusser. L'essai séparé des deux réactifs, hydrate de lanthane et alcool méthylique, ne provoque aucune action réductrice sur le même réactif. L'hydroacétate de magnésie ne provoque par contre aucune oxydation. Il convient de rapprocher également l'action de l'hydroxyde de nickel sur l'hydroquinone de celle des sels de fer (MANCHOT, <sup>55</sup>) et de cobalt (A. JOB, <sup>56</sup>) en liqueur basique. Tous les faits actuellement connus conduisent donc, dans le cas des hydroxydes de nickel, de lanthane ou d'yttrium, à envisager un mécanisme de fixation de l'oxygène sur l'accepteur dans lequel ces hydroxides jouent le rôle de catalyseur.

Toutefois, jusqu'à présent, il n'a pas été possible de montrer l'existence des peroxydes formés au cours de ces réactions. Mais on a décrit des oxydes de degré supérieur pour le nickel, l'yttrium et plus récemment pour le lanthane <sup>(57)</sup>.

---

## CONCLUSIONS

---

I. — La vitesse d'oxydation des solutions d'hydroquinone (caractérisée par la quantité d'oxygène absorbée en 1 minute par 1 gramme de diphénol) s'accroît, soit par l'addition de bases ou de sels alcalins ou alcalino-terreux, soit par la présence d'hydroxydes métalliques en suspension..

II. — Les vitesses d'oxydation des solutions alcalines ou alcalino-terreuses sont identiques pour des quantités équivalentes de base. Elles sont indépendantes de la concentration du diphénol, et de la nature de la base. Elles ne dépendent que du rapport moléculaire entre la base et le diphénol.

III. — Cette oxydabilité est imputable à la formation de combinaisons entre le diphénol et la base. Ces combinaisons, isolées par de Forcrand, dans le cas de la soude caustique en milieu alcoolique, subsistent en solution aqueuse. La chose avait été mise en évidence par des mesures thermochimiques, nous l'avons confirmée par les mesures physico-chimiques suivantes :

a) La mesure des conductibilités électriques des solutions alcalines d'hydroquinone montre que, pour toutes les bases, il y a formation d'un dérivé salin acide et d'un dérivé neutre.

b) Les mesures spectrophotométriques d'absorption lumineuse prouvent que la coloration des solutions alcalines est due à la formation du sel acide.

Le parallélisme entre les variations de ces grandeurs physiques et celles de la vitesse d'oxydation, conduit à admettre une corrélation entre la vitesse d'oxydation et la formation du sel acide de la base.

IV. — La structure du composé autoxydable doit être analogue à celle de la quinone. L'examen spectrographique des liqueurs alcalines d'hydroquinone confirme cette hypothèse.

V. — Dans le cas des solutions-tampon, la vitesse d'oxydation ne dépend pas seulement de l'exposant d'hydrogène de la solution. L'anion modifie aussi l'oxydabilité de la liqueur, et la base alcaline du sel de la solution-tampon, se partage entre l'acide du sel et l'hydroquinone.

Des déterminations spectrographiques montrent, d'autre part, l'identité entre les formes autoxydables de l'hydroquinone dans le cas des solutions alcalines et dans le cas des solutions-tampon étudiées (phosphates, borates, carbonates alcalins).

VI. — L'action de la magnésie, soit sous forme de suspension, soit sous forme d'hydro-acétate, est analogue à celle des bases alcalino-terreuses. Les composés autoxydables sont identiques et se révèlent par les mêmes méthodes physico-chimiques.

VII. — Au contraire, les suspensions d'hydrates de nickel, d'yttrium et

de lanthane, accélèrent l'oxydation de façon toute différente. Aucune forme mobile de l'hydroquinone ne peut être révélée, tandis que l'analogie de comportement avec les hydrates manganeux, ferreux, céreux ou cobalteux, permet d'envisager un mécanisme analogue de catalyse oxydante. La formation des peroxydes n'a pu être toutefois mise en évidence.

VIII. — Cette dernière constatation vient confirmer l'idée, déjà formulée, en particulier, par André JOB, que la catalyse oxydante peut se produire de deux manières : soit par activation de l'oxygène, soit par activation du corps à oxyder.

Ce travail a été exécuté au Laboratoire de Chimie Générale du Conservatoire National des Arts et Métiers. J'ai le douloureux devoir de rendre à la mémoire d'André JOB, l'hommage de ma reconnaissance pour la formation que j'ai reçue. C'est à lui que je dois mon initiation à l'étude du mécanisme des phénomènes d'oxydation.

Ma sincère gratitude va aussi à M. René DUBRISAY, auprès duquel j'ai trouvé la bienveillance la plus large et l'appui de conseils éclairés qui m'ont permis de mener à bien cette recherche.

Je remercie vivement M. Charles FABRY, Membre de l'Institut, qui a bien voulu m'autoriser à manipuler dans son Laboratoire de Spectrographie de l'Institut d'Optique.

---

## BIBLIOGRAPHIE

1. WÖHLER. — *Liebigs Ann.* 51, p. 151, 1844.
2. Gab. BERTRAND. — *CR.*, 124, p. 1355, 1897.
3. FOUARD. — *CR.*, 142, p. 796 et 1163, 1906.
4. André JOB. — *CR.*, 136, p. 45, 1903.
5. WOLFF. — *CR.*, 147, p. 745, 1908.
6. H. WIELAND et W. FRANKE. — *Liebigs Ann.* 464, p. 101, 1928.
7. André JOB. — *CR.*, 134, p. 1052, 1902.
8. André JOB. — *CR.*, 144, p. 1044, 1907.
9. Ch. MOUREU et Ch. DUFRAISSE. — *CR.*, 174, p. 258 ; *CR.*, 175, p. 127, 1922.
10. H. V. EULER et Ed. BRUNIUS. — *Z. Physik. Chem.*, Abt. A, 139, p. 615, 1928.
11. André JOB. — *CR.*, 142, p. 1403, 1906.
12. NIETZKI. — *Liebigs Ann.* 215, p. 128, 169, 1882.
13. VALEUR. — *CR.*, 129, p. 551, 1899.
14. E. KNECHT et E. HIEBERT. — *Journ. Chem. Soc. London*, 125, p. 1537, 1924.
15. ELLER et KOCH. — *Ber* 53, p. 1469, 1920.
16. HLASIWETZ et HABERMANN. — *Liebigs Ann.*, 175, p. 72, 1873.
17. LEPETIT. — *Bull. Soc. Chim.*, <sup>(3)</sup>, 23, p. 627, 1900.
18. VAUBEL. — *Z. Angew. Chem.*, 16, p. 391, 1903.
19. J. CLARENS. — *Bull. Soc. Chim.*, <sup>(4)</sup>, 35, p. 1198, 1920.
20. DE FORCRAND. — *Ann. Chem. Phys.*, <sup>(6)</sup>, 30, p. 65, 1893.
21. BERTHELOT et WERNER. — *CR.*, 100, p. 589, 1885.
22. WILLSTÄTTER et MAJIMA. — *Ber*, 43, p. 1172, 1910.
23. AUWERS. — *Z. Physik. Chem.*, 18, p. 614, 1896.
24. H. V. EULER et I. V. BOLIN. — *Z. Physik. Chem.*, 66, p. 75, 1909.
25. BADER. — *Z. Physik. Chem.*, 6, p. 291, 1892.
26. THIEL et ROEMER. — *Z. Physik. Chem.*, 63, p. 734, 1908.
27. André JOB. — *Rapport au Conseil de Chimie Solvay* (Avril 1922).
28. R. MAGINI. — *J. Chim. Phys.*, 2, p. 403, 1904.
29. HARTLEY et LEONARD. — *J. Chem. Soc.*, London, 95, p. 38, 1909.
30. F. W. KLINGSTEDT. — *CR.*, 175, p. 365, 1922.
31. F. W. KLINGSTEDT. — *Acta Acad. Aboensis*, 3, p. 82, 1924.
32. MOIR. — *J. Chem. Soc.*, London, 121, p. 1555, 1922.
33. H. LEY et K. V. ENGELHARDT. — *Z. Physik-Chem.*, 74, p. 1, 1910.
34. H. LEY. — *Z. Physik-Chem.*, 94, p. 405, 1920.
35. F. W. KLINGSTEDT et V. HENRI. — *CR.* 174, p. 809 et 812, 1922.
36. TUCK. — *J. Chem. Soc.*, London, 91, p. 449, 1907.
37. STARK et STEUBING. — *Physik. Ztschr.*, 9, p. 481, 1908.
38. STUMPF. — *Physik. Ztschr.*, 10, p. 29, 1909.
39. PRATT et GIBBS. — *The Philippine Journ. of. Science* 8. A., p. 51, 1913.
40. LIFFSCHÜTZ et JENNER. — *Ber.*, 48, p. 1730, 1915.
41. KLINGSTEDT. — *CR.* 176, p. 1550, 1923.
42. INGOLD. — *J. Chem. Soc.*, London, 123, p. 2081, 1923.
43. J. Ed. PURVIS. — *J. Chem. Soc.*, London, 123, p. 1841, 1923.
44. André JOB. — *Rapport au Conseil de Chimie Solvay*, avril 1925.
45. L. MARCHLEWSKI et A. MOROZ. — *Bull. Soc. Chim.*, <sup>(4)</sup>, 35, p. 473, 1924.

46. V. K. LA MER et E. RIDEAL. — *J. Am. Chem. Soc.*, 46, p. 223, 1924.
  47. G. SCHEIBE. — *Ber.*, 58, p. 586, 1925.
  48. R. DUBRISAY. — *Ann. de Chim.*, t. IX, 1918 ; *Bull. Soc. Chim.* t. XXXVII, 1925, t. XIII, 1913.
  49. R. DUBRISAY. — *Chim. et Ind.*, 25, p. 579, 1931.
  50. R. DUBRISAY. — *Ann. des Falsif. et des Fraudes*, 1914.
  51. L. LIGHT. — *Z. Physik. Chem.*, 122, p. 414, 1926.
  52. DONY. — *Bull. Acad. Roy. Belgique*, 1908, p. 105.
  53. MATSUI. — *Mem. Coll. Eng. Kyoto*, I, p. 386, 1909.
  54. WICKE. — (Voir : A. JOB, *CR.*, 144, p. 1044, 1907), 1865.
  55. MANCHOT. — *Z. anorg. Chem.*, 27, p. 397, 1901. *Ber.*, 34, p. 2479, 1901.
  56. ANDRÉ JOB. — *Ann. Chim. Phys.* (?), 20, p. 207, 1900.
  57. I. M. KOLTHOFF et R. EIMQUIST. — *J. Am. Chem. Soc.*, 53, p. 1230, 1931.
  58. LIFSCHITZ et ROSENBOHM. — *Z. Physik.*, 38, p. 61, 1926.
  59. J. W. ELLIS. — *J. Am. Chem. Soc.*, 51, p. 1384, 1929.
  60. H. V. EULER et I. V. BOLIN. — *Z. Physiol. Chem.*, 57, p. 80, 1908 ; 61, p. 1 et 72. 1909.
  61. A. SAINT-MAXEN. — *CR.*, 191, p. 212, 1930.
  62. A. SAINT-MAXEN. — *CR.*, 194, p. 1583, 1932.
  63. A. SAINT-MAXEN, et E. DUREUIL. — *CR.*, 197, p. 1411, 1933.
-

## DEUXIÈME THÈSE

---

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

RELATIONS ENTRE LE SPECTRE D'ABSORPTION  
DES MOLÉCULES  
ET LEUR CONSTITUTION CHIMIQUE

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 26 Mars 1934.

*Le Doyen de la Faculté des Sciences,*  
MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

*Le Recteur de l'Académie de Paris,*  
S. CHARLÉTY.



---

IMPRIMERIE DES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE, Paris-Saint-Amand. — 14-5-1934.

---





